ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:
CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



185. BAND HEFT 6 JANUAR 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

physik.Chem.A)

Printed in Germany

Inhalt

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Ernst Streck, Über eine Präparationsmethode für Phosphore. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 30. 12. 39.)

Birger Adell, Über die Dissoziation der Essig-, Glykol- und Malonsäuren in Glyzerin—Wasser-Gemischen. (Eingegangen am 28. 12. 39.)

K. E. Ziemens, Eine vollautomatische Emanier-Apparatur. (Mit 9 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 11. 1. 40.)

Kohlenoxydverbrennung an Hopcalith und seinen Komponenten.

Von

Georg-Maria Schwab und Georg Drikos.

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 31. 10. 39.)

Die Geschwindigkeit der Vereinigung von Kohlenmonoxyd und Sauerstoff an Kupferoxyd, Mangandioxyd und einem Gemisch beider Oxyde wird gemessen und gleichzeitig die Gewichtsänderung der Katalysatoren verfolgt.

An Kupferoxyd beginnt die Reduktion durch Kohlenoxyd bei 140°, die Reoxydation durch Sauerstoff bei Zimmertemperatur, an Mangandioxyd sind die entsprechenden Temperaturen 30° bzw. 100°, an Hopcalith 70° bzw. Zimmertemperatur.

Gasgemische mit überschüssigem Kohlenoxyd reduzieren, solche mit überschüssigem Sauerstoff oxydieren die Katalysatoren, jedoch das Mangandioxyd nur zu geringem Teil.

An allen Katalysatoren ist die Reaktionsgeschwindigkeit in den oxydierenden Gemischen proportional dem Kohlenoxydgehalt. In den reduzierenden Gemischen ist sie anfangs groß, fällt aber mit fortschreitender Reduktion ab, beim Kupferoxyd auf sehr kleine Werte, bei Hopcalith und Braunstein auf konstante Größen, die dem Sauerstoffgehalt proportional sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Strömungsgeschwindigkeit in gesetzmäßiger Weise an. Die absoluten Geschwindigkeiten sind an Braunstein und Hopcalith etwa gleich, bei Kupferoxyd haben sie denselben Wert bei einer 100° höheren Temperatur.

Es wird angenommen, daß, wenigstens an Kupferoxyd und Hopcalith, die Reduktion des Katalysators geschwindigkeitsbestimmend ist, und daß im Mischkatalysator die Reduktion des Kupferoxyds durch die Anwesenheit des leicht reduzierbaren Mangandioxyds erleichtert wird.

A. Einleitung.

Über die selektive Verbrennung von Kohlenoxyd an dem aus Kupferoxyd und Braunstein bestehenden Hopcalith sowie an seinen Komponenten und ähnlichen Verbindungen liegt aus den letzten 15 Jahren eine umfangreiche Literatur von ungefähr 90 Abhandlungen vor. Es sei hier auf die Zusammenfassungen von I. Frazer[1]) hingewiesen. Aber auch, wenn man nur die wichtigsten Arbeiten ins Auge faßt, zeigt sich eine gewisse Uneinheitlichkeit der erzielten Resultate, die teilweise durch die sehr verschiedenen Versuchsmethoden und Versuchsbedingungen hervorgebracht ist.

---

[1]) J. Frazer, J. physic. Chem. **35** (1931) 405; **38** (1934) 735.

Noch am wenigsten gilt dies für die reaktionskinetischen Verhältnisse. Einigkeit besteht darüber, daß Wasserdampf die Reaktion hemmt[1]). Die Reaktionsordnung nach dem Kohlenoxyd soll an Hopcalith die nullte sein[2]), an Mangandioxyd die erste[3]). Die Ordnung nach dem Sauerstoff ist bei Hopcalith die erste[4]) oder doch jedenfalls positiv[5]), nach anderen[6]) aber auch die nullte, also wie an Braunstein[7]). Das Reaktionsprodukt Kohlendioxyd hemmt an Braunstein die Reaktion, indem es die aktivierte Adsorption des Kohlenoxyds zurückdrängt[8]), jedoch ist nach anderen diese Hemmung nur auf aufgestaute Gasschichten zurückzuführen, während die eigentliche Oberflächenreaktion ungehemmt verläuft[9]).

Wesentlich uneinheitlicher sind die Ansichten der Forscher über den Reaktionsmechanismus. Die Ansicht, daß die Wirksamkeit der Kontakte, besonders des Hopcaliths, auf seiner leichten Reduzierbarkeit durch Kohlenoxyd beruht, wurde schon von den ersten Bearbeitern[10]) ausgesprochen. Von BENTON[11]) wird diese Ansicht bald dahin spezialisiert, daß sowohl an Hopcalith wie an seinen Komponenten Kohlenoxyd aktiviert adsorbiert wird und daß diese Adsorption in einer geschwindigkeitsbestimmenden Reduktion des Katalysatoroxyds an der Phasengrenze besteht, der dann eine rasche Regeneration durch Sauerstoff folgt. ALMQUIST und BRAY[12]) stehen aber

---

[1]) H. W. FOOTE und J. K. DIXON, J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 55. A. B. LAMB, C. C. SCALIONE und G. EDGAR, J. Amer. chem. Soc. 44 (1922) 738. A. B. LAMB und W. E. VAIL, J. Amer. chem. Soc. 47 (1925) 123. N. SCHURMOWSKAJA und B. BRUNS, Acta Physicochim. 6 (1937) 513. [2]) A. B. LAMB, C. C. SCALIONE und G. EDGAR, J. Amer. chem. Soc. 44 (1922) 738. A. B. LAMB und W. E. VAIL, J. Amer. chem. Soc. 47 (1925) 123. J. A. ALMQUIST und W. C. BRAY, J. Amer. chem. Soc. 45 (1923) 2305. A. F. BENTON, J. Amer. chem. Soc. 45 (1923) 900. N. SCHURMOWSKAJA und B. BRUNS, Acta Physicochim. 6 (1937) 513. [3]) F. CHARACHORIN, S. ELOWITZ und S. ROGINSKY, Acta Physicochim. 3 (1935) 502. S. ELOWITZ und S. ROGINSKY, Acta Physicochim. 7 (1938) 295. [4]) A. F. BENTON, J. Amer. chem. Soc. 45 (1923) 900. [5]) A. B. LAMB, C. C. SCALIONE und G. EDGAR, J. Amer. chem. Soc. 44 (1922) 738. A. B. LAMB und W. E. VAIL, J. Amer. chem. Soc. 47 (1925) 123. [6]) N. SCHURMOWSKAJA und B. BRUNS, Acta Physicochim. 6 (1937) 513. [7]) F. CHARACHORIN, S. ELOWITZ und S. ROGINSKY, Acta Physicochim. 3 (1935) 502. S. ELOWITZ und S. ROGINSKY, Acta Physicochim. 7 (1938) 295. [8]) H. W. FOOTE und J. K. DIXON, J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 55. [9]) S. ELOWITZ und S. ROGINSKY, Acta Physicochim. 7 (1938) 295. [10]) A. B. LAMB, C. C. SCALIONE und G. EDGAR, J. Amer. chem. Soc. 44 (1922) 738. [11]) A. F. BENTON, J. Amer. chem. Soc. 45 (1923) 887, 900. [12]) J. A. ALMQUIST und W. C. BRAY, J. Amer. chem. Soc. 45 (1923) 2305.

demgegenüber auf dem Standpunkt, daß die Reduktion nicht geschwindigkeitsbestimmender Schritt sein kann, da sie viel langsamer verlaufe als die Katalyse. HOSKINS und BRAY[1]) trennen daher zwischen der Reduktion an Mangandioxyd, wo die Kohlenoxydadsorption identisch mit seiner Oxydation sein soll, an Kupferoxyd, wo die letztere langsamer verläuft als die Adsorption, und an Hopcalith, wo die Adsorption und die zur Oxydation führende Elektronenumordnung wieder geschwindigkeitsbestimmend, aber beschleunigt sein soll. Diese Unterscheidung nähert sich einigermaßen den Ergebnissen vorliegender Arbeit. FOOTE und DIXON[2]) sind, was Mangandioxyd betrifft, derselben Meinung. Gleichzeitig stellen NEUMANN, KRÖGER und IWANOWSKY[3]) eine Theorie auf, derzufolge die katalytische Wirkung verschiedener Oxyde mit ihrer Sauerstofftension parallel geht, die also ebenfalls die Oxydation des Kohlenoxyds als maßgebenden Schritt betrachtet. JONES[4]) glaubt hingegen, eine Sauerstoffaktivierung annehmen zu müssen, weil Kohlenoxyd durch Hopcalith nicht auch für andere Reaktionen aktiviert werde. Zeitlich schließen sich einige Arbeiten an, die Rückschlüsse aus dem Verhalten anderer Katalysatoren zulassen. ECKELL[5]) zeigt für Eisen(III)oxyd, daß tatsächlich die intermediäre Reduktion des Kontakts die Geschwindigkeit bestimmt. BENTON und BELL[6]) nehmen für Silber eine Reaktion zwischen gasförmigem Kohlenoxyd und adsorbiertem Sauerstoff an. MCKINNEY[7]) zeigt, daß Platinoxyd PtO_2, während es die Kohlenoxydverbrennung katalysiert, von Gasgemischen mit überschüssigem Kohlenoxyd reduziert wird. In umfangreichen Arbeiten haben ROGINSKY und Mitarbeiter[8]) die Reaktion und ihre einzelnen Stufen einer ausführlichen Untersuchung unterzogen, hauptsächlich an Mangandioxyd. Sie weisen die Bildung von Kohlendioxyd direkt als identisch mit der aktivierten Adsorption von Kohlenoxyd nach.

[1]) W. M. HOSKINS und W. C. BRAY, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1454. [2]) H. W. FOOTE und J. K. DIXON, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 55. [3]) B. NEUMANN, C. KRÖGER und R. IWANOWSKY, Z. Elektrochem. **37** (1931) 121. [4]) N. C. JONES, J. physic. Chem. **36** (1932) 1415. [5]) L. ECKELL, Z. Elektrochem. **39** (1933) 807. [6]) A. F. BENTON und R. T. BELL, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 501. [7]) P. V. MCKINNEY, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2577. [8]) S. ROGINSKY und ZELDOWITSCH, Acta Physicochim. **1** (1934) 554, 595. F. CHARACHORIN, S. ELOWITZ und S. ROGINSKY, Acta Physicochim. **3** (1935) 502. F. CHARACHORIN und S. ELOWITZ, Acta Physicochim. **5** (1936) 325. S. ELOWITZ und S. ROGINSKY, Acta Physicochim. **7** (1938) 295. N. SCHURMOWSKAJA und B. BRUNS, Acta Physicochim. **6** (1937) 513.

Jedoch ist die Regeneration des Katalysators im allgemeinen zu langsam, als daß die Gesamtreaktion auf diesem Wege ablaufen könnte. Sie zeigen nämlich, daß die aktivierte Adsorption nur bei kleinen Drucken den oxydativen Schritt der Katalyse darstellt, während bei höheren Drucken die daneben verlaufende Reaktion des aktiviert adsorbierten Kohlenoxyds mit gasförmigem Sauerstoff an der Oberfläche das Tempo bestimmt. In den letzten Arbeiten schränken allerdings die Verfasser diesen Standpunkt in unübersichtlicher Weise wieder ein.

C. WAGNER[1]) hat schließlich, allerdings mit Nickeloxyd, den Sauerstoffgehalt der Katalysatorphase direkt an der Leitfähigkeit gemessen und festgestellt, daß er hinter dem Gleichgewicht mit der Gasphase zurücksteht, woraus wieder zu schließen ist, daß die Reaktion des Kohlenoxyds mit (absorbiertem oder gebundenem) Sauerstoff der Katalysatorphase geschwindigkeitsbestimmend ist.

Im ganzen kann man sagen, daß keine klare Entscheidung zwischen der Reaktionsfolge:

$$CO + CuO \rightarrow CO_2 + Cu$$
$$Cu + {}^1/_2 O_2 \rightarrow CuO$$

und der Reaktion zwischen adsorbierten Gasmolekeln in der Grenzfläche getroffen worden ist. Die kinetischen Befunde sind hierzu nicht ausreichend, da (vgl. Anm. 8, S. 407) bei einem so wirksamen Kontakt die gemessene Kinetik möglicherweise nicht die der Grenzflächenreaktion ist, sondern durch vorgelagerte Diffusionserscheinungen völlig verändert sein kann.

Man wäre geneigt, anzunehmen, daß die genannte Reaktionsfolge, wenn der erste Schritt, wie es scheint, geschwindigkeitsbestimmend ist, Proportionalität der Geschwindigkeit mit dem Partialdruck des Kohlenoxyds und Unabhängigkeit von dem des Sauerstoffs erfordern würde. Für Braunstein ist diese Kinetik, wie wir sahen, erfüllt, für Hopcalith dagegen scheinen die Verhältnisse genau umgekehrt zu liegen. Leider scheinen kinetische Messungen der Katalyse an Kupferoxyd nicht vorhanden zu sein.

Natürlich sind über den Mechanismus der eigentlichen katalytischen Verstärkerwirkung im Hopcalith auch schon verschiedene Vermutungen geäußert worden. Schon in den ersten Arbeiten wird der Sitz der Verstärkung in den Phasengrenzen CuO/MnO_2 vermutet.

[1]) C. WAGNER, Z. Elektrochem. 44 (1938) 17.

Aber auffallenderweise nehmen ALMQUIST und BRAY[1]) nicht, wie üblich, eine Verstärkerwirkung der Phasengrenzbausteine an, sondern eine gegenseitige Abschwächung der Valenzkräfte, die die Desorption der Reaktionsprodukte erleichtern soll. Demgegenüber meinen HOSKINS und BRAY[2]) später, daß die Elektronenumordnung in der Mischung beschleunigt werde. BRAY und DOSS[3]) stellen aber dann fest, daß schon mechanisches Zusammenmischen genüge, um den Effekt hervorzubringen. Nach DRAPER[4]) ist das Porenvolumen in den Mischungen größer als in den Komponenten, doch kann er keine Beziehung dieser Tatsache zur Katalyse feststellen. Nach den russischen Arbeiten[5]) zeigen Versuche mit sukzessiver Vergiftung, daß im Gemisch zwei Arten von Zentren jeweils gleichmäßiger Wirksamkeit vorhanden sind.

In der vorliegenden Untersuchung sollte daher die Frage des Hopcaliths neuerdings untersucht werden, und zwar so, daß die beiden Komponenten und ihre Mischung unter gleichen Bedingungen miteinander verglichen und gleichzeitig auf Veränderungen des Katalysators während seiner Arbeit besonders geachtet wurde. Die folgenden kinetischen und gravimetrischen Beobachtungen stellen eigentlich nur Vorversuche zu eingehenderen Arbeiten dar, die sich verzögert haben. Wenn auch durch sie das Hopcalithproblem nicht völlig gelöst werden konnte, so wurden doch wesentliche Gesichtspunkte zu seinem Verständnis beigebracht.

B. Apparatur.

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 1 dargestellt. In einem Gasometer *G* nach RECKLEBEN und LOCKEMANN[6]) von neun Litern Inhalt wurden Kohlenoxyd oder Sauerstoff oder ihre Mischungen gespeichert. Von dort aus passierten die Gase einen Manostaten *Ma* zur Einhaltung bzw. Einstellung konstanter Strömungsgeschwindigkeit, einen Trockenapparat *c* mit Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd sowie einen Strömungsmesser *S*. Dieser war für Luft geeicht; da aber die inneren Reibungen von Luft oder Sauerstoff und

[1]) J. A. ALMQUIST und W. C. BRAY, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 2305.
[2]) W. M. HOSKINS und W. C. BRAY, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1454.
[3]) W. C. BRAY und DOSS, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 2060. [4]) H. D. DRAPER, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 2637. [5]) N. SCHURMOWSKAJA und B. BRUNS, Acta Physicochim. **6** (1937) 513. [6]) RECKLEBEN und LOCKEMANN, Z. chem. Apparatenkde. **1**, 238. TIEDE-RICHTER, Handbuch der Arbeitsmethoden in der Anorganischen Chemie, Bd. 1. Leipzig 1913. S. 248.

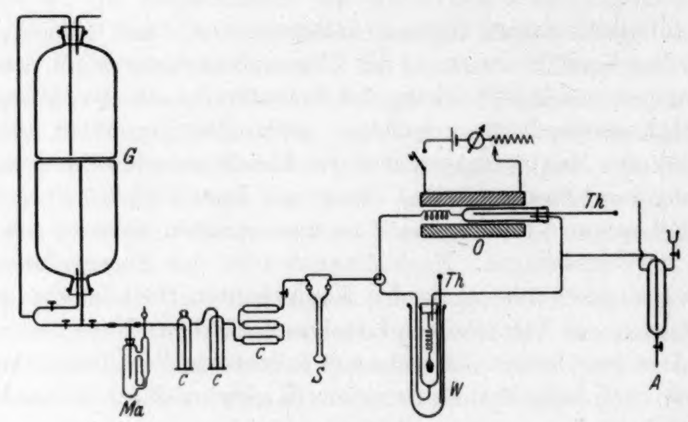


Abb. 1. Die Apparatur.

von Kohlenoxyd fast gleich sind, konnte er auch für Mischungen dieser Gase ohne weiteres benutzt werden. Das gemessene Gas strömte durch einen Dreiweghahn in eines von zwei Reaktionsgefäßen: entweder in einen elektrischen Ofen *O*. In diesem lag ein Kontaktrohr mit Vorwärmespirale, das am Anfang seines weiteren Teiles den Katalysator zwischen Glaswollepfropfen und, mit der Kugel in dessen Mitte, ein Quecksilberthermometer *Th* enthielt. Oder das Gas strömte in die Federwaage *W*, die in Abb. 2 noch einmal größer gezeichnet ist (tatsächliche Gesamtlänge ungefähr 20 cm). In einem Glasgefäß, das von unten nach oben von dem vorgewärmten Gasstrom durchsetzt wurde, hing an einer Uhrfeder (etwa 0·5 mm Breite; Waageempfindlichkeit etwa 80 mg/mm) und einer Glasstange ein aus Glasstäbchen geflochtenes Körbchen, das die Kontaktsubstanz enthielt. Die Glasstange trug eine Marke, deren Stellung relativ zum Reaktionsgefäß mit freiem Auge parallaxenfrei abgelesen werden konnte. Der ganze Apparat befand sich in einem Paraffinbad mit Thermometer *Th* und wurde wie ein Schmelzpunktsapparat mit freier Flamme erwärmt. Eine Temperaturkonstanz auf $\pm 6°$ war dabei ohne Mühe erreichbar. Aus jedem der beiden Reaktionsgefäße trat das Gas (Abb. 1)

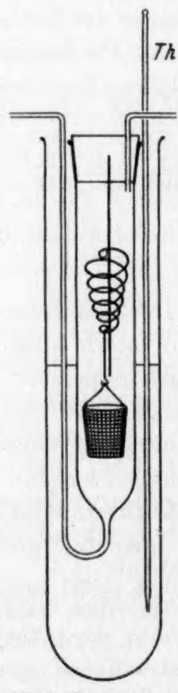


Abb. 2. Reaktionsgefäß mit Federwaage.

in das Analysengefäß *A* ein, das von oben mit Analysenlösungen beschickt und durch Öffnen des unteren Hahns entleert und gespült werden konnte. Die kohlenoxydhaltigen Abgase aus *A* und aus *Ma* strömten in einen Abzug.

C. Materialien.

1. Katalysatoren.

Kupferoxyd. Es wurde das Präparat „purissimum gefällt Schering-Kahlbaum" durch Anteigen mit 80% Alkohol[1]) auf etwa 2 mm Teilchengröße gekörnt.

Hopcalith. Es sollte ein „Hopcalith II"[2]) von 60% MnO_2 und 40% CuO hergestellt werden. Hierzu wurden 175 g $MnSO_4 \cdot 4\,aq$ (Schering-Kahlbaum) mit 125 g $CuSO_4 \cdot 5\,aq$ (Schering-Kahlbaum) in viel Wasser heiß gelöst, mit 100 g $NaOH$ (doppelter Überschuß) heiß gefällt, bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen, bei 110° getrocknet und dabei gekörnt.

Mangandioxyd. Aus $Mn(NO_3)_2$ (purissimum Schering-Kahlbaum) wird mit überschüssiger Natronlauge unter Einleiten von Luft ein Hydrat heiß gefällt[3]). Nach dem Trocknen ließ es sich aber nicht, wie die meisten Metalloxyde, mit verdünntem Alkohol körnen. Deshalb wurden zunächst in einer kleinen Presse Pastillen hergestellt und diese benutzt. Sie zeigten aber verkleinerte Geschwindigkeit (wie sich später zeigte, etwa drei Viertel des ungepreßten Materials). Daher wurde für die Hauptversuche so verfahren: das trockene Oxyd wurde mit etwas wässeriger Lösung von Mangan(II)nitrat angeteigt, gekörnt, getrocknet und dann in der Versuchsapparatur selbst bei bis 220° steigender Temperatur im Sauerstoffstrom erwärmt, bis kein Phenolphthalein bleichendes oder gelb färbendes Stickstoffdioxyd mehr entwich, was nach einigen Stunden der Fall war. Das dadurch entstandene sekundäre Mangandioxyd war ein gutes Bindemittel für das primäre, und die Körner waren sehr haltbar.

2. Gase.

Sauerstoff wurde einer Stahlflasche entnommen und dürfte, wie gewöhnlich, etwa 1% Stickstoff enthalten haben.

Kohlenoxyd wurde durch Eintropfen 95%iger Ameisensäure in überschüssige konzentrierte Schwefelsäure in der Wärme in einer

---

[1]) G.-M. Schwab und H. Schultes, Z. physik. Chem. (B) 9 (1930) 265.
[2]) F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 6. [3]) R. Fricke und G. Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate. Leipzig 1937. S. 288f.

vorher evakuierten Apparatur dargestellt und mit festem Ätzkali von Kohlendioxyd befreit[1]).

Mischungen beider Gase wurden im Gasometer hergestellt, der eine Volumenskala trug, und jeweils mindestens $^1/_2$ Stunde zur Durchmischung sich selbst überlassen.

D. Analyse.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde gemessen durch Feststellen der Zeit, in der das im Gasstrom bekannter Strömungsgeschwindigkeit entstandene Kohlendioxyd eine vorgelegte bestimmte Menge gestellter Natronlauge gerade in Bicarbonat überführte. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine $^1/_{10}$ norm. $NaOH$, die unter Natronkalk aufbewahrt wurde, nach CLEMENS WINKLER[2]) auf ihren Carbonatgehalt titriert, der zu 13·7 bzw. 14% gefunden wurde. Von dieser Lauge wurden jeweils 2 bis 5 cm³ mit einem Tropfen Phenolphthalein und Wasser in das Analysengefäß A gebracht (weniger als 2 cm³ konnten nicht vorgelegt werden, weil dann das Einfließen länger dauerte als die Entfärbung). Der Augenblick, wo die erste Gasblase die Lösung passierte, wurde abgestoppt, ebenso dann wieder der mit etwas Übung scharf erfaßbare Augenblick der Entfärbung. Unter diesen Umständen wird die Kohlensäure als einbasische Säure bestimmt, so daß 1 cm³ $^1/_{10}$ norm. $NaOH$ mit 86% freiem Alkali 2·06 cm³ CO_2 von 25° und 760 mm aufnimmt.

E. Kupferoxyd.

1. Temperaturschwellen.

Es wurden ungefähr 5 g Kupferoxyd in den elektrischen Ofen gebracht und mit verschiedenen Gasen bei verschiedenen Temperaturen behandelt. In reinem Kohlenoxyd erhitzte sich das Präparat von 150° ausgehend von selbst bis über 200°, wobei die jeweilige Temperatur durch Variation der Gasströmung variiert werden konnte. Man kann demnach die eintretende Reaktion

$$CO + CuO \rightarrow CO_2 + Cu$$

---

[1]) Es sei erwähnt, daß die Vorschrift von GUYE*), Schwefelsäure und Natriumformiat kalt zu mischen und dann zu erhitzen, falsch ist, da schon in der Kälte lebhafte Reaktion einsetzt. [2]) J. KOLTHOFF, Die Maßanalyse. 2. Aufl. Berlin 1931. S. 119 f.

*) TIEDE-RICHTER, Handbuch der Arbeitsmethoden in der Anorganischen Chemie, Bd. 4. Leipzig 1913. S. 89.

einfach thermometrisch an ihrer Wärmetönung erkennen. Das gebildete Kohlendioxyd ließ sich übrigens in *A* mit Barytlauge nachweisen. Bei einer Ausgangstemperatur von 140° C tritt derselbe Effekt auf, von 100° C aus aber nicht mehr. Es liegt also die Reduktionsschwelle des Kupferoxyds bei 100° bis 140°.

Schickt man jetzt einen Sauerstoffstrom durch die Apparatur (natürlich nach vorheriger Verdrängung des Kohlenoxyds nach *W*), so steigt schon von Zimmertemperatur aus die Temperatur auf über 200°. Die Schwellentemperatur der Oxydation unseres Kupfers liegt also unterhalb Zimmertemperatur. (Die erneute Reduktion setzt aber nicht bei Zimmertemperatur ein, was wegen eines Aktivierungseffektes immerhin möglich gewesen wäre.)

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß bei allen nicht allzu hohen Temperaturen die Oxydation des Kupfers durch Sauerstoff viel rascher verläuft als die Reduktion seines Oxyds durch Kohlenoxyd, wenigstens unter Atmosphärendruck im strömenden Gas an körnigem Kontakt. Wenn also die gleichzeitige oder abwechselnde Oxydation und Reduktion des Kontaktes den Reaktionsmechanismus der Katalyse darstellen, muß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen die Reduktion der geschwindigkeitsbestimmende, weil langsamere der beiden Vorgänge sein (siehe auch L. ECKELL[1]) für Fe_2O_3). Dann muß aber auch die Schwellentemperatur, bei der die Katalyse einsetzt, identisch mit der der Reduktion sein. Es wurden dahingehende Versuche mit Sauerstoff—Kohlenoxyd-Mischungen angestellt. Es ergab sich, daß die Selbstaufheizung des Kontaktes sowohl für 92% *CO* wie für 82% *CO* tatsächlich erst oberhalb 150° einsetzt. Es könnte sich bei diesen Mischungen immer noch um reine Reduktion des Kupferoxyds statt um Katalyse handeln. Nun tritt aber auch bei Sauerstoffüberschuß (59% *CO* und 22% *CO* gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis von 66·7% *CO*) dieselbe Schwellentemperatur auf, und es läßt sich auch hier Kohlendioxyd nachweisen. Demnach ist tatsächlich die Schwelle der Katalyse mit der der Reduktion bei allen Gaszusammensetzungen identisch. Auszuschließen blieb nur noch die unwahrscheinliche Möglichkeit, daß es sich bei Sauerstoffüberschuß nicht um Katalyse, sondern immer noch um Reduktion des Kontaktes ohne Beteiligung des gasförmigen Sauerstoffes handelte. Diese Frage mußte mit der Federwaage entschieden werden.

[1]) L. ECKELL, Z. Elektrochem. 39 (1933) 807.

2. Gewichtsänderungen.

Es wurden daher 2·5 g Kupferoxyd in das Körbchen der Federwaage *B* gebracht und dort zunächst zur Formierung einmal erschöpfend mit *CO* bei 150° bis 170° reduziert, was etwa $^1/_2$ Stunde dauerte und wobei die schwarze Farbe rot wurde. Dann wurde das Produkt wieder mit Sauerstoff bei 200° oxydiert, wobei es fast augenblicklich schwarz wurde. Dann wurde, durchweg bei rund 200°, mit verschiedenen Gasgemischen die Geschwindigkeit der Kohlendioxydbildung gemessen. Während dieser Geschwindigkeitsmessungen wurden immer die Gewichtsänderungen des Katalysators an der Federwaage verfolgt. In Tabelle 1 sollen diese Gewichtsänderungen, die nach 20 bis 30 Minuten beendet waren, der Reihe nach angegeben werden.

Tabelle 1.

% *CO*	Temp. ° C	Effekt	Federwaage Skalenteile
22	160 ÷ 170	keine Reduktion	—
100	150 ÷ 170	Reduktion	etwa 4
0	200	Oxydation	—
88	215	Reduktion	—
55	202	Oxydation	3
21	205	keine Reduktion	—
71·5	210	Reduktion	3
60·5	206	Oxydation	2·3
100	220	Reduktion	2·4

Man entnimmt daraus als wichtigstes Resultat, daß bis zu 60·5% *CO* noch Oxydation von Kupfer, von 71·5% *CO* ab aber schon Reduktion von Kupferoxyd eintritt. Da bei 66·7% *CO* die stöchiometrische Zusammensetzung $2\,CO + O_2$ liegt, bedeutet dies, daß bei überschüssigem Kohlenoxyd Reduktion, bei überschüssigem Sauerstoff Oxydation stattfindet. Der Umfang der Oxydation oder Reduktion nimmt im Verlaufe mehrmaliger Behandlung etwas ab, ohne daß aber dadurch, wie wir sehen werden, die katalytischen Fähigkeiten des Präparates verändert werden.

3. Reaktionsgeschwindigkeiten.

a) Temperaturkoeffizient. Zunächst wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei zwei verschiedenen Temperaturen, 140° und 200°, untersucht, um einen etwaigen Temperaturkoeffizienten zu messen.

Diese Versuchsserie sei in Tabelle 2 ausführlich angegeben, zugleich als Muster für alle weiteren Messungen dieser Art, die dann nur noch in ihren Resultaten wiedergegeben werden sollen.

Tabelle 2. Gasgemisch: 45 % O_2, 55 % CO.

Strömungsmesser links	Strömungsmesser rechts	$NaOH$ cm³	Temp. °C	Federwaage	Bemerkungen	Zeit Min.	Strömungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3}{min}$	cm³ CO_2	% Umsatz von O_2	% Umsatz von CO	Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\,CO_2}{min}$	
10·2	16·6	5	203	—1·5	schwarz	2·12	46	10·3	11·7	38·5	4·87	4·3
10·3	16·5	5	203	—2·8	sofort	2·68	43	10·3	11·2	36·8	3·85	
10·5	16·3	5	200	—3·6	sofort	2·63	40	10·3	10·8	35·2	3·92	
10·4	16·4	5	202	—4·6	6 Min. später	2·53	41·5	10·3	10·9	35·7	4·08	
10·5	16·3	5	203	—5·1	sofort	2·23	41·5	10·3	12·3	40·2	4·63	
10·6	16·2	5	140	—4·8	3 Min. später	2·42	39	10·3	12·2	40·0	4·26	3·6
10·7	16·1	5	143	—4·8	sofort	2·92	37	10·3	10·6	34·6	3·55	
10·7	16·1	5	147	—4·8	4 Min. später; ganz schwarz	3·03	37	10·3	10·2	33·5	3·40	
11·0	15·8	5	142	—4·7	sofort	3·17	33	10·3	11·0	36·0	3·26	

Der Temperaturkoeffizient ist also sehr gering (1·2 für 60°). In einer anderen Messung mit 21 % CO war er sogar genau gleich Eins. Wir sind geneigt, zu glauben, daß dies zum Teil darauf beruht, daß (vgl. die Versuche im Ofen) bei allen Badtemperaturen der Katalysator selbst sich immer auf eine von diesen abweichende Arbeitstemperatur aufheizt. Aber auch dann ist die genaue Gleichheit der Geschwindigkeiten bei so verschiedenen Außentemperaturen nur verständlich, wenn auch die wahre Temperaturabhängigkeit des Vorganges sehr gering ist.

b) Oxydierende Gemische. Wie aus Tabelle 2 weiter ersichtlich, ist die Reaktionsgeschwindigkeit einer Mischung mit überschüssigem Sauerstoff unabhängig davon, ob der Katalysator sich teilweise noch im reduzierten Zustande befindet, oder ob er schon durchoxydiert ist. Dies wurde außer mit der Mischung

von 55% CO auch mit der von 60·5% CO beobachtet. Dieser Umstand erlaubt, die Geschwindigkeit für jedes Gasgemisch recht scharf festzulegen. In Tabelle 3 werden diese Geschwindigkeiten in Abhängigkeit vom CO-Gehalt der Mischungen angegeben. Sie gelten durchweg für 40 cm³/min Gemisch und 200° C.

Tabelle 3.

% CO	cm³ CO_2/Min.	0·078 · (% CO)
21	1·3	1·6
55	4·3	4·3
60·5	5·2	4·7

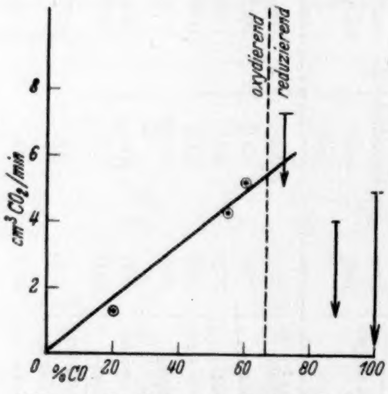


Abb. 3. Reaktionsgeschwindigkeiten an Kupferoxyd.

Wie die in der letzten Spalte berechneten Werte und besonders die Abb. 3 zeigen, ist die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Annäherung dem CO-Gehalt des Gases proportional. (Über eine ähnliche Kinetik an Silber und ihre der unseren ähnliche Deutung siehe Benton und Bell[1]).)

c) Reduzierende Gemische. Im Gegensatz zu den Gemengen mit überschüssigem Sauerstoff zeigen die mit überschüssigem Kohlenoxyd keineswegs konstante Geschwindigkeiten, vielmehr fallen diese in dem Maße ab, in dem der Katalysator an Gewicht, d. h. an Oxydgehalt, verliert. Als Beispiel diene folgende Meßreihe (Tabelle 4):

Tabelle 4. Gemisch: 28·5% O_2, 71·5% CO.

Zeit (Min.)	Federwaage (Skalenteile)	$\frac{cm^3\ CO_2}{Min.}$	0·078 · (% CO)
10	−5·0	7·26	5·6
12	−4·8	6·18	
17	−4·2	5·9	
21	−3·8	5·8	
30	−3·0	5·1	
50	−1·9	5·1	

[1]) A. F. Benton und R. T. Bell, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 501.

Ebenso fällt die Geschwindigkeit bei 88% CO von 4·09 bis 1·22 ab. Natürlich weiß man nicht, ob die erste gemessene Geschwindigkeit wirklich dem ganz unreduzierten Kontakt angehört. Jedenfalls schließen sich die Anfangswerte der Geraden für die oxydierenden Gemische größenordnungsmäßig an (Tabelle 4 und Abb. 3). Der zeitliche Abfall besagt, daß der reduzierte Kontakt kein Katalysator mehr ist. Auch ALMQUIST und BRAY[1]) beobachteten die Schädigung des Kupferoxyds durch Reduktion.

Es ist in diesem Zusammenhang interessant, die **Reduktionsgeschwindigkeit in reinem** CO mit der Katalysengeschwindigkeit der reduzierenden Gemische zu vergleichen. Für jene finden wir nämlich die Werte der Tabelle 5:

Tabelle 5.

Zeit (Min.)	Federwaage (Skalanteile)	$\frac{cm^3\ CO_2}{Min.}$
0	−5·0	5
2	−4·0	5·4
6	−3·0	1·7
20	−2·6	0·3

Die Reduktionsgeschwindigkeit ist also genau in der Größenordnung der Katalysengeschwindigkeit und fällt auch in demselben Maße und Tempo ab (siehe auch Abb. 3).

In Abb. 3 sind alle an Kupferoxyd gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom CO-Gehalt zusammengestellt.

d) **Folgerungen und Kontrollen.** 1. **Folgerungen.** Wir fassen nochmals die bisher erhaltenen Tatsachen zusammen:

1. Die Oxydation des Kupfers setzt schon bei Zimmertemperatur ein, die Reduktion des Oxyds und die Katalyse erst um 150°.

2. Die Katalyse hat keinen Temperaturkoeffizienten.

3. Der Katalysator wird bzw. bleibt bei überschüssigem Sauerstoff oxydiert, bei überschüssigem Kohlenoxyd reduziert.

4. Die Katalysegeschwindigkeit in den oxydierenden Gemischen ist proportional ihrem Kohlenoxydgehalt.

5. Die Katalysegeschwindigkeit in den reduzierenden Gemischen ist anfangs in derselben Größenordnung wie in den oxydierenden, fällt aber dann zu kleinen Werten ab.

---

[1]) J. A. ALMQUIST und W. C. BRAY, J. Amer. chem. Soc. 45 (1923) 2305.

6. Die Reduktionsgeschwindigkeit durch reines CO zeigt ähnliche Werte und dasselbe Verhalten.

Aus (1), (5) und (6) ist zu schließen, daß unter den Versuchsbedingungen die Reduktion des Kupferoxyds der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse ist. Alles Kohlenoxyd, das oxydiert wird, wird zunächst vom Kupferoxyd oxydiert, das dann durch Sauerstoff sofort wieder regeneriert wird. Katalysen- und Reduktionsgeschwindigkeit hängen von der Menge noch vorhandenen Kupferoxyds ab. Es ist nach der vorliegenden Literatur nicht wahrscheinlich, daß die Reduktionsgeschwindigkeit eine echte chemische heterogene Reaktionsgeschwindigkeit ist (siehe z. B. ROGINSKY und ZELDOWITSCH[1]), JULIARD[2])). Dies scheint auch besonders aus dem Befund (3) hervorzugehen: Thermodynamisch ist natürlich über das Verhältnis $(CO)/(O_2)$, bei dem etwa Kupfer und Oxyd stationär koexistent wären, keine Aussage zu machen, da weder das Dissoziationsgleichgewicht:

$$2\,CuO \rightleftarrows 2\,Cu + O_2$$

noch das Redoxgleichgewicht:

$$CuO + CO \rightleftarrows Cu + CO_2$$

noch dementsprechend das Gasgleichgewicht:

$$2\,CO + O_2 \rightleftarrows 2\,CO_2$$

eingestellt sind. Daß nun ausgerechnet das stöchiometrische Gemisch die Grenze bildet, kann unserer Ansicht nach nur so verstanden werden, daß an der Kontaktoberfläche selbst quantitative Umsetzung des Unterschußgases eintritt, so daß der Überschuß des Überschußgases für Oxydation oder Reduktion des Kontaktes verfügbar bleibt. Eine starke Stütze dieser Auffassung ist die (4) Proportionalität der Katalysegeschwindigkeit mit dem CO-Gehalt. Ganz ähnliche Verhältnisse findet MCKINNEY[3]) für dieselbe Reaktion an Platinoxyd. Wenn wir also (Tabelle 2) Umsätze in der Größenordnung von 30% finden, so bedeutet das, daß nur dieser Bruchteil des Gases die Oberfläche wirklich erreicht, während der Rest nur den leeren Teil des Rohres (siehe Abb. 2) durchströmt. Unsere „Reaktionsgeschwindigkeit" ist also in Wahrheit eine Transportgeschwindigkeit.

2. Oxydationsgeschwindigkeit. Wenn das richtig ist, muß eine Reaktion, bei der weder Reaktionsprodukte noch Reaktions-

[1]) S. ROGINSKY und ZELDOWITSCH, Acta Physicochim. 1 (1934) 554.
[2]) A. JULIARD, Bull. Soc. chim. Belgique 41 (1932) 65, 138, 234, 289.
[3]) P. V. MCKINNEY, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 2577.

partner die Diffusion zur Oberfläche verzögern, mit sehr großer Geschwindigkeit und mit der Gasausbeute 100% verlaufen. Dies wurde an der einen Teilreaktion unserer Katalyse, der Oxydation des Kupfers durch reinen Sauerstoff, nachgeprüft. Der Katalysator wurde mit Kohlenoxyd völlig reduziert, *W* mit Kohlendioxyd gefüllt und dann bei 200° Sauerstoff mit gemessener konstanter Strömungsgeschwindigkeit eingeleitet und das aus *W* austretende Gas aufgefangen und gemessen. Derselbe Versuch wurde dann nach vollzogener Oxydation, also ohne chemischen Sauerstoffverbrauch, wiederholt. Im zweiten Fall wurde einfach das der Strömungsgeschwindigkeit entsprechende Gasvolumen in der Zeiteinheit aufgefangen, im ersten Versuch eine um insgesamt 196 cm³ = 260 mg geringere Menge (das entspricht einem Ausschlag der Federwaage von 3·5 Skt.). In jedem Augenblick gibt die Differenz der bis dahin mit und ohne Oxydation aufgefangenen Gasvolumina den Sauerstoffverbrauch des Kupfers und sein zeitlicher Differentialkoeffizient die Reaktionsgeschwindigkeit an. Es ergaben sich bei einer Einströmungsgeschwindigkeit von 41 cm³/min die Geschwindigkeiten der Tabelle 6:

Tabelle 6.

Zeit	1	1·5	2	2·5	3	3·5	4	4·5	5	5·5	6	6·5
cm³/min	38	39·5	38·5	36	37	37	35	35	33	20	8	4

Tatsächlich ist also die Oxydation mit reinem Sauerstoff viel rascher als Reduktion und Katalyse und ihre Geschwindigkeit fast gleich der sie begrenzenden Strömungsgeschwindigkeit. Nur wenige Prozent des eintretenden Gases verlassen das Gefäß. Dies kommt daher, daß hier keinerlei Diffusionswiderstand zu überwinden ist, um den Kontakt zu erreichen. Es sollte noch geprüft werden, ob auch die Oxydation, wenn sie ein gasförmiges Produkt liefert, einen Zeitbedarf aufweist. Dies sollte mit Stickoxydul untersucht werden; die erhaltenen Resultate sind in anderer Richtung so interessant, daß darüber noch Versuche im Gange bleiben.

3. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Strömung ist in Abb. 4 für das Gemisch mit 60·5% CO und 39·5% O_2 wiedergegeben. Die gestrichelte Linie durch den Ursprung stellt die Geschwindigkeit dar, die bei 100% Umsatz auftreten würde. Man sieht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit einem anderen Gesetz folgt und erst bei

ganz kleinen Strömungsgeschwindigkeiten, wo diese geschwindigkeitsbestimmend werden, in deren Grenzgrade einbiegt. (Einen entsprechenden Verlauf, bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten 100% Umsatz, bei höheren Abfall auf einen konstanten Grenzwert, beobachteten auch schon A. B. Lamb, Scalione und Edgar[1]).)

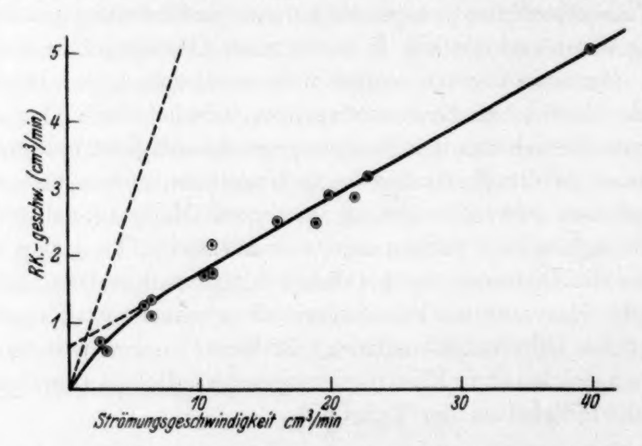


Abb. 4. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit an Kupferoxyd: $k_1 c = 0{\cdot}7$. $k_2 c = 0{\cdot}11$.

Der ganze Verlauf läßt sich rationell darstellen durch die Gleichung:

$$Rg = c(k_1 + k_2 v) \frac{v}{v + k_1 + k_2 v}.$$

(Rg die Reaktionsgeschwindigkeit, c die Kohlenoxydkonzentration des Frischgases, v die Strömungsgeschwindigkeit desselben, k_1 und k_2 Konstanten). Für den Grenzfall kleiner Strömungsgeschwindigkeiten geht dieser Ausdruck in die Grenzgrade

$$Rg = c \cdot v$$

über, für sehr große Strömungsgeschwindigkeiten in die zweite Grenzgerade:

$$Rg = c\ (k_1 + k_2 v),$$

die den Verlauf des größten Teiles der Kurve wiedergibt. Der Ausdruck bedeutet nämlich, daß von dem eintretenden Gas cv immer nur ein Bruchteil k_2 den Katalysator erreicht, und daß ein kleiner anderer Teil k_1, nur von der Konzentration, nicht von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig, in anderer Weise, vielleicht an den Glas-

[1]) A. B. Lamb, C. C. Scalione und G. Edgar, J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 738.

wänden oder schon in den Zuleitungen, abreagiert, und daß beide Geschwindigkeiten zusammen natürlich nicht über die Zuströmung als oberen Grenzwert hinauswachsen können.

Diese kinetischen Messungen bestätigen also vollauf die Vorstellungen, die wir uns über den Verlauf der Vorgänge am Kupferoxyd auf Grund der übrigen Beobachtungen gemacht haben.

F. Mangan-(IV)-Oxyd.

1. Temperaturschwellen.

Für Mangandioxyd liegen keine Untersuchungen der Schwellentemperaturen der Reaktion mit reinem Kohlenoxyd oder Sauerstoff im elektrischen Ofen vor, sondern nur Beobachtungen darüber, bei welchen Badtemperaturen die Reaktionen verschiedener Gasgemische im Waagegefäß *W* einsetzen. Mit oxydierenden Mischungen setzte dabei die Umsetzung bei 90° und 120° ein, mit der reduzierenden Mischung, die untersucht wurde (89% *CO*), dagegen schon bei 30° und 40°, nachdem der Katalysator vorher oxydiert worden war. Hier ist also die Reduktion erheblich leichter als die des Kupferoxyds, anscheinend sogar etwas leichter als die Oxydation, was chemisch verständlich erscheint.

2. Gewichtsänderungen.

Der Braunstein färbte sich bei der Behandlung mit reduzierenden Gasen ein wenig heller und umgekehrt; die Gewichtsänderungen sind in Tabelle 7 verzeichnet.

Tabelle 7.

% *CO*	Temp. °C	Effekt	Federwaage Skalenteile
54	80	Oxydation	0·2
89	60	Reduktion	1·0
63	100	Oxydation	0·4
18·5	70	Oxydation	0·4

Bemerkenswert ist die große Geschwindigkeit der Reduktion, die nach 10 Minuten beendet ist, während die Oxydation hier fast 1 Stunde benötigte. Wieder liegen aber die Verhältnisse so wie beim Kupferoxyd insofern, als Gemische mit überschüssigem Sauerstoff oxydieren, solche mit überschüssigem Kohlenoxyd reduzieren (siehe auch Mathieu-Levy[1])). Es sind aber zwei wesentliche Unterschiede vor-

[1]) L. S. Mathieu-Levy, C. R. Acad. Sci. Paris **196** (1933) 496.

handen: Erstens ist die gesamte Gewichtsänderung etwa dreimal geringer als beim Kupferoxyd, obgleich etwa äquivalente Mengen eingesetzt waren. Zweitens wird ein Präparat, das mit einem bestimmten Gemisch oxydiert worden ist, durch ein zweites, sauerstoffreicheres Gemisch noch weiter oxydiert, während beim Kupferoxyd jede Oxydation oder Reduktion bis zum Ende lief. Offenbar sind beim Mangan verschiedene Oxyde verschiedenen Sauerstoffgehaltes ineinander löslich.

3. Reaktionsgeschwindigkeiten.

a) Temperaturkoeffizient. Sowohl im reduzierenden Gemisch zwischen 30° und 100°, wie in oxydierenden Gemischen zwischen 80° und 100° wurde absolute Temperaturunabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt. Da eine Reaktion, die beim Aufheizen erst bei einer Badtemperatur von 120° einsetzte, beim Abkühlen oft noch bei Badtemperaturen von 35° aufrechterhalten blieb, ist anzunehmen, daß der Katalysator stets heißer ist als das Bad, und daher die gemessene Temperatur hier in noch höherem Maße als bei Kupferoxyd keine reelle Bedeutung hat. Immerhin muß auch hier wieder der wahre Temperaturkoeffizient eben darum gleich Eins sein.

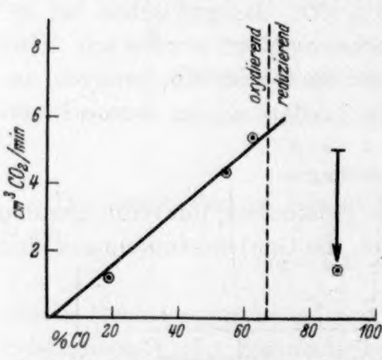


Abb. 5. Reaktionsgeschwindigkeiten an Mangandioxyd.

b) Oxydierende Gemische: Es wurde im folgenden immer bei 100° Badtemperatur gemessen. Die erhaltenen Geschwindigkeiten sind in Abb. 5 dargestellt. Sie sind auch hier wieder dem Kohlenoxydgehalt proportional.

c) Reduzierende Gemische: Es wurde nur eine Mischung von 89% CO untersucht. Die Reaktion setzt auch hier, wie bei Kupferoxyd, mit einem sehr hohen Wert ein und fällt dann, aber nicht auf beliebig kleine Werte, sondern, da die Reduktion nicht vollständig verläuft, bleibt sie auf einem konstanten Endwert stehen (Abb. 5), der der Katalyse an dem entstandenen reduzierten Katalysator entspricht. (Im übrigen beachte man die große Ähnlichkeit der Abb. 3 und 5; der Hauptunterschied ist die um 100° tiefere Temperatur beim MnO_2.)

d) **Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit**: Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit ist qualitativ derselbe, wie in Abb. 4 für *CuO* wiedergegeben. Die betreffenden Konstanten für 18·5% *CO* betragen $k_1c = 0·5$ und $k_2c = 0·018$, oder, umgerechnet auf das *c* der Abb. 4: 1·6 bzw. 0·06, also Werte sehr ähnlicher Größenordnung, wie für Kupferoxyd, wenn auch bei tieferer Temperatur. Diese Gleichheit spricht wieder für die Maßgeblichkeit reiner Transportvorgänge.

e) **Folgerungen**: Das gesamte kinetische Bild entspricht also sehr genau dem für Kupferoxyd erhaltenen, so daß nur noch auf die wichtigsten Unterschiede hingewiesen sei: Zunächst erfolgt hier die Reduktion leichter, anscheinend sogar leichter als die Oxydation. Ferner ist die Reaktionsfähigkeit und damit die katalytische Wirkung erheblich größer, denn schon bei einer 100° niedrigeren Temperatur sind die chemischen Vorgänge rascher als die Transportvorgänge.

G. Hopcalith.

1. Temperaturschwellen.

Es wurden hier wieder Schwellenwerte mit unvermischten Gasen nach der Aufheizmethode im Ofen gewonnen. Die Schwelle der Reduktion mit reinem *CO* liegt zwischen 64° und 82°, also niedriger als bei Kupferoxyd und höher als bei Mangandioxyd. In dieser Hinsicht ist Hopcalith also additiv. Die Oxydation des reduzierten Kontaktes (der ursprüngliche ist nicht oxydierbar) mit Sauerstoff setzt dagegen, abweichend von der Additivität, und übereinstimmend mit Kupferoxyd, schon bei Zimmertemperatur ein.

2. Gewichtsänderungen.

Die Gewichtsänderungen bei Behandlung des Hopcaliths mit verschiedenen Mischungen an der Federwaage sind in Tabelle 8 verzeichnet. Die Umsetzungen sind im allgemeinen nach 10 bis 20 Minuten beendet, d. h. etwa so rasch wie die Oxydation des Kupfers oder die Reduktion des Mangandioxyds. Die Grenze zwischen Oxydation und Reduktion liegt zwischen 59% *CO* und 73% *CO*, also wieder beim stöchiometrischen Gemisch von 66·7%. Der Umfang der Gewichtsänderungen entspricht ungefähr demjenigen, der für die enthaltene Kupferkomponente zu erwarten wäre. Dementsprechend wird auch die Farbe des ursprünglich fast schwarzen Präparates beim Reduzieren rötlicher.

Tabelle 8.

% CO	Temp. °C	Effekt	Federwaage Skalenteile		Zeitdauer in Min.
100	100	Reduktion	2·6		15
0	24 ÷ 50	Oxydation	2·2	2·9	11
59	110	Oxydation	0·5		18
34·5	50	Oxydation	0·2		17
20	100	keine Reduktion	—		—
73	105	Reduktion	3		11
88	105	keine Oxydation	—		—
0	25	Oxydation	2·3		—
100	107	Reduktion	3·2		14

3. Reaktionsgeschwindigkeiten.

a) Temperaturkoeffizient. Es wurde mit zwei oxydierenden Mischungen (59% und 34·5% CO) gefunden, daß die Geschwindigkeit bei Steigerung der Temperatur von Zimmertemperatur bis 100° und bei Senkung zwischen denselben Grenzen (bei 20% CO zwischen 60° und 30°) ganz unverändert bleibt, daß aber gleichzeitig bei tiefen Temperaturen die Reaktion selbst das Gefäß aufheizt. Es gilt also das für die anderen Kontakte Gesagte. Im folgenden wurde immer bei 100° gearbeitet, wie mit MnO_2.

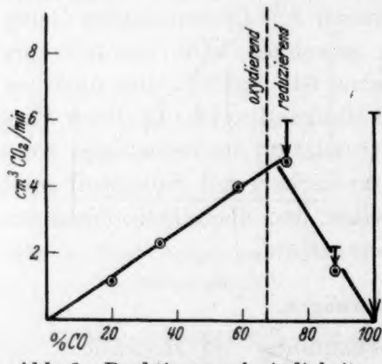


Abb. 6. Reaktionsgeschwindigkeiten an Hopcalith.

b) Oxydierende Mischungen. Wie Abb. 6 zum Vergleich mit Abb. 5 zeigt, ist die Geschwindigkeit identisch mit der für Mangandioxyd bei derselben Temperatur.

c) Reduzierende Mischungen. Hier ist die Wirkung von Veränderungen des Katalysators auf die Geschwindigkeit viel geringer als bei Kupferoxyd und hört bald bei einem festen Grenzwert der Katalyse ganz auf. Dieser ist nun der Sauerstoffkonzentration gut proportional, so daß man annehmen kann, daß hier die reduzierte Phase ebenfalls katalytische Eigenschaften hat, und daß bei dieser Katalyse der die Oberfläche erreichende Sauerstoff quantitativ umgesetzt wird. (Es ist möglich [siehe Abb. 5], daß das auch bei MnO_2 schon der Fall ist.) Die anfängliche Verschlechterung des Hopcaliths durch Reduktion hat übrigens auch KÜNTZEL[1]) beobachtet.

[1]) W. E. KÜNTZEL, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 445.

d) Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit. Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit ist für 34·5% CO gemessen worden und entspricht wieder der für Kupferoxyd gefundenen Beziehung. Die Konstanten betragen: $k_1c = 0·6$ und $k_2c = 0·4$, oder, umgerechnet auf das c der Abb. 4 von 60·5% CO: 1·05 bzw. 0·07, in Übereinstimmung mit den anderen Werten und der Annahme von bestimmenden Transportvorgängen.

H. Diskussion.

Vergleichen wir nochmals die drei Katalysatoren miteinander, so kommen wir zu folgendem Bild: Aktives Kupfer wird von Sauerstoff bei jeder Temperatur beliebig rasch oxydiert, Kupferoxyd ab 150° durch Kohlenoxyd reduziert, nach Maßgabe der Diffusion durch das entstandene Kohlendioxyd hindurch. Am Mangandioxyd ist dagegen die geringe eintretende Reduktion schon bei den tiefsten Temperaturen möglich. In der Mischung, dem Hopcalith, hat die Reduktion den Umfang des Kupferoxyds und die Leichtigkeit des Mangandioxyds, während sich die Oxydation in beiden Eigenschaften additiv verhält. Man kann also sagen, daß Mangandioxyd die Reduktion des Kupferoxyds erleichtert bzw. vermittelt.

Was nun die Katalyse selbst betrifft, so verläuft bei allen drei Kontakten die eigentliche Grenzflächenreaktion leider rasch gegenüber den Transportvorgängen, wenigstens in dem Bereich, wo sie erheblich ist. Daß dieser Bereich bei Mangandioxyd und auch beim Hopcalith um 100° tiefer liegt als am reinen Kupferoxyd, besagt nun aber, daß an diesen Kontakten die Grenzflächenreaktion schon bei tieferer Temperatur so rasch ist, daß sie die Diffusionsgeschwindigkeit überschreitet. Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang, von dem dies abhängt, ist im Bereich oxydierender Mischungen die Reduktion des Kontaktes, und die wird im Hopcalith durch Mangandioxyd erleichtert. Die Wirksamkeit eines guten Gasmasken-Hopcaliths, der schon bei Zimmertemperatur arbeitet, erreicht unser Präparat zwar nicht, aber immerhin ist der Effekt so, daß 100° genügen statt 200° beim Kupferoxyd.

Was die reduzierenden Gasgemische angeht, so hat der Braunstein hier die weitere Wirkung, daß er, weil nicht ganz reduzierbar, auch nach völliger Durchreduktion und damit Ausschaltung des Kupferoxyds eine endliche Reaktionsgeschwindigkeit aufrecht erhält.

Piräus, Institut für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos“, Abteilung für physikalische, anorgan. und katalytische Chemie, Oktober 1939.

Berechnung freier Bildungsenergien aus dem ternären Zustandsdiagramm.

Von

F. Halla.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 18. 12. 39.)

Unter vereinfachenden Annahmen (Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten zueinander = 1) lassen sich aus den Konzentrationswerten ausgezeichneter Phasenpunkte eines ternären Diagramms die freien Bildungsenergien gewisser Phasen berechnen. Dies wird an Hand von Beispielen erläutert.

In einer früheren Arbeit[1]) war am Beispiel des Dolomits für die Reaktion $A(s)+B(s)=AB(s)$ (s = fest) der Satz bewiesen worden, daß die freie Bildungsenergie der binären Phase (Mischkristall, Verbindung) bestimmt ist durch das Doppelverhältnis der Aktivitäten der beiden Komponenten (A und B) in den beiden Lösungen (α und β), in denen die binäre Phase mit einer der reinen Komponenten koexistiert.

Dieser Satz ist jedoch nicht auf binäre Phasen beschränkt und gilt nicht nur für die angegebenen ausgezeichneten Phasenpunkte. Es entspricht vielmehr jedem Punkt einer Dreiphasenlinie eines kondensierten ternären oder höheren Systems eine bestimmte Gleichgewichtsreaktion und eine durch die Aktivitäten in diesem Punkte bestimmte freie Reaktionsenergie. Kombination der entsprechenden Ausdrücke, die zu verschiedenen Punkten eines isothermen Schnittes gehören, führt dann zu neuen Reaktionen bzw. Bildungsenergien, die sonst aus dem Diagramm nicht direkt entnommen werden können. Das nachstehende Beispiel Nr. 7 weist hierzu den Weg.

Die hier erörterte Methode zur Bestimmung der freien Bildungsenergie besteht also darin, daß die Löslichkeit bei gleichzeitiger Anwesenheit von zwei festen Bodenkörpern ermittelt wird („Zweibodenkörpermethode"). Der Vorteil dieses Verfahrens ist leicht einzusehen: bei absichtlichem Zusatz der einen reinen Komponente zur binären Phase AB oder (A, B) liegt das Lösungsgleichgewicht so, als zerfiele die binäre Phase in die zugesetzte feste reine und in die gelöste andere Komponente; die freie Energie dieser Reaktion hängt dann nur von

[1]) F. Halla, Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 63, 396.

der Aktivität der zweiten Komponente in der Lösung ab, was die Verhältnisse sehr vereinfacht[1]).

Zu dem im Titel gekennzeichneten Problem leitet dann die Überlegung hin, daß — bei Einbeziehung des Lösungsmittels als dritte Komponente — eigentlich ein ternäres System vorliegt.

Da die Wahl des Lösungsmittels keiner grundsätzlichen Beschränkung unterliegt, so lassen sich die Daten für die Bildung einer Phase AB oder (A, B) aus A und B irgendeinem ternären System $A-B-X$ entnehmen, in dem ein isothermer Schnitt mit den Dreiphasenlinien zu den uns interessierenden Punkten α und β führt.

Unser Verfahren hat den Nachteil, daß es nur Konzentrationswerte liefert, während Aktivitäten erforderlich sind. Da es an der Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten meist mangelt, ist die Anwendbarkeit zunächst auf vollkommene Lösungen beschränkt, bei denen sich die Aktivitätskoeffizienten herausheben. Sind aber die freien Bildungsenergien von anderer Seite her bekannt (durch Messung elektromotorischer Kräfte), so können umgekehrt auf die Aktivitätskoeffizienten Schlüsse gezogen werden, indem man die freie Bildungsenergie in den nach unserm Verfahren ermittelbaren „idealen" Betrag und ein Restglied zerlegt, das als „Affinitätsglied" zu bezeichnen wäre.

Im Nachstehenden soll dies an Hand einiger Beispiele erläutert werden. Dabei beziehen sich ungeklammerte Werte auf den festen Aggregatzustand, geklammerte Werte auf die mit den festen Phasen koexistierende „Lösung", sei diese nun eine homogene Schmelze oder ein Mischkristall. Der beigefügte untere Index kennzeichnet den speziellen Punkt des Phasendiagramms, für den dieser Wert gilt. Statt der Aktivitäten führen wir in die Formeln die Konzentrationen (in Atom-%) ein und diskutieren von Fall zu Fall die dadurch bedingten Fehler.

1. $2\,NaCdHg = NaCd_2 + NaHg_2$.

Der Zerfall dieser ternären Phase läßt sich nach denselben Gesichtspunkten wie der einer binären Phase behandeln und ist dadurch interessant, daß nach den Untersuchungen von JÄNECKE[2]) jede der

[1]) In der eingangs erwähnten Arbeit waren auch Erörterungen über den Aufbau galvanischer Elemente enthalten, in denen die Reaktion $A + B = AB$ stromliefernd auftritt. Es hat sich gezeigt, daß — für den einfacheren Fall der intermetallischen Phasen — dieser Elementtypus bereits von A. OELANDER (Z. physik. Chem. (A) 173 (1935) 284) vorweggenommen war. [2]) E. JÄNECKE, Z. physik. Chem. 57 (1907) 507.

die ternäre Phase gegen die Nachbarsysteme abgrenzenden Dreiphasenlinien **z w e i m a l** von derselben isothermen Ebene geschnitten wird; es resultieren so zwei Punktepaare α, β und α', β' und die aus den zugehörigen Konzentrationswerten berechneten freien Energien kontrollieren sich gegenseitig. In Abb. 1 verläuft sowohl „nördlich" als auch „südlich" der Temperaturhöhenkote $t = 325°$ C je eine Niveaulinie $t = 300°$ C.

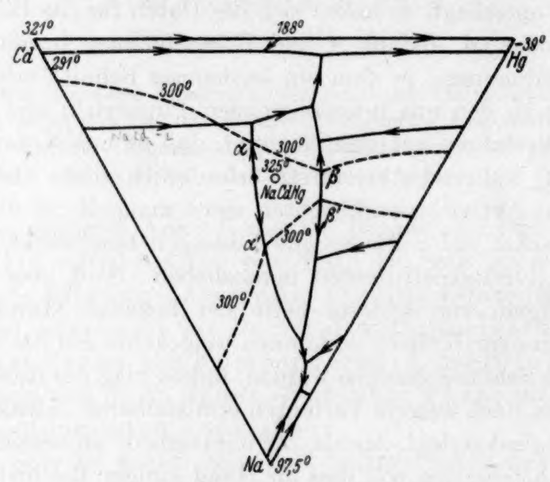


Abb. 1. (Nach JÄNECKE.)

Gleichgewichtsreaktion	$\Delta F^0 = -RT \ln$
α) $2\,NaCdHg = NaCd_2 + (Na) + 2\,(Hg)$	$(Na)_\alpha \cdot (Hg)^2_\alpha$
$(Na) + 2\,(Cd) = NaCd_2$	$(Na)^{-1}_\alpha \cdot (Cd)^{-2}_\alpha$
β) $2\,NaCdHg = NaHg_2 + (Na) + 2\,(Cd)$	$(Na)_\beta \cdot (Cd)^2_\beta$
$(Na) + 2\,(Hg) = NaHg_2$	$(Na)^{-1}_\beta \cdot (Hg)^{-2}_\beta$

$^1/_2 \times$ Summe: $2\,NaCdHg = NaCd_2 + NaHg_2 \qquad \Delta F^0 = -RT \ln \left[\left(\frac{Hg}{Cd}\right)_\alpha : \left(\frac{Hg}{Cd}\right)_\beta\right]$.

Mit den Konzentrationswerten in Atom-% des Diagramms (Abb. 1)

	Na	Cd	Hg	
α)	49·0	26·5	24·5	$t = 300°$ C, $T = 575°$ C
β)	39·0	20·0	41·0	
α')	25·0	41·0	34·0	
β')	32·0	24·0	44·0	

erhalten wir $\quad \Delta F^0 = 1310 \cdot \log 0{\cdot}451$ aus α, β

$\Delta F^0 = 1310 \cdot \log 0{\cdot}453$ aus α', β',

im Mittel also: $\quad \Delta F^0 = 910 \pm 2$ cal,

trotz sehr verschiedener Konzentrationsverhältnisse in den beiden Phasenpunkten; das legt die Annahme nahe, daß wir es hier mit einer vollkommenen Lösung zu tun haben, ein Verhalten, das bei Amalgamen und Legierungen von Alkalimetallen nicht befremdend ist. Diese Vermutung wird auch durch das folgende Beispiel gestützt.

2. $NaKHg_2 = NaHg + KHg$.

Wir erhalten auf Grund analoger Überlegungen wie in Beispiel 1.

$$\Delta F^0 = -{}^1/_2\, RT \ln\left[\left(\frac{K}{Na}\right)_\alpha : \left(\frac{K}{Na}\right)_\beta\right].$$

Die Konzentrationswerte sind:

Bodenkörper	Na	K	Hg	
α) ($NaKHg_2$, $NaHg$)	53·2	10·8	36·0	für $t = 100°$ C
β) ($NaKHg_2$, KHg)	26·0	45·5	28·5	
α) ($NaKHg_2$, $NaHg$)	45·0	12·0	43·0	für $t = 150°$ C
β) ($NaKHg_2$, KHg)	21·0	43·0	36·0	

Wir erhalten:

$$\Delta F^0 = 860 \cdot 0{\cdot}937 = 809 \text{ cal für } t = 100° \text{ C}$$
$$\Delta F^0 = 970 \cdot 0{\cdot}885 = 856 \text{ cal für } t = 150° \text{ C}.$$

Falls der Unterschied zwischen den beiden Werten tatsächlich durch den Temperaturkoeffizienten bedingt wäre, würde

$$\Delta H = 436 \text{ cal für } t = 125° \text{ C}$$

folgen.

3. $CdSb = Cd + Sb$.

Der isotherme Schnitt für 260° C durch den Zustandskörper des ternären Systems $Pb-Cd-Sb$[1]) ist in Abb. 2 schematisch angedeutet.

Für diese Reaktion erhalten wir

$$\Delta F^0 = -{}^1/_2\, RT \ln\left[\left(\frac{Cd}{Sb}\right)_\alpha : \left(\frac{Cd}{Sb}\right)_\beta\right].$$

Mit den Konzentrationswerten

Bodenkörper	Pb	Cd	Sb	
α) ($CdSb$, Sb)	65·5	4·5	30·0	$t =$
β) ($CdSb$, Cd)	7·8	83·6	8·6	260° C
α) ($CdSb$, Sb)	59·1	6·5	34·3	$t =$
β) ($CdSb$, Cd)	2·8	89·2	7·9	280° C

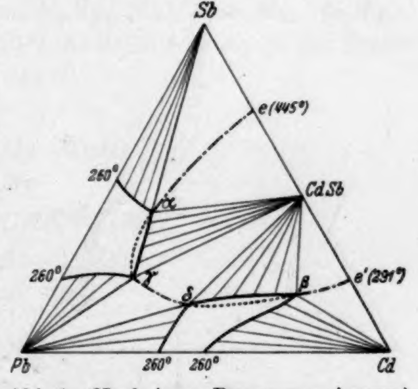


Abb. 2. (Nach Abel, Redlich u. Adler.)

[1]) E. Abel, O. Redlich und J. Adler, Z. anorg. allg. Chem. 174 (1928) 278.

erhält man

$$\Delta F^0 = 1223 \log \; 9{\cdot}56/0{\cdot}148 \;= 2215 \text{ cal für } t = 260^\circ \text{ C } (T = 533^\circ)$$

$$\Delta F^0 = 1267 \log 11{\cdot}26/0{\cdot}1778 = 2280 \text{ cal für } t = 280^\circ \text{ C } (T = 553^\circ).$$

Aus Messungen elektromotorischer Kräfte wurde der Ausdruck

$$\Delta F^0 = 3486 - 1{\cdot}067\, T \text{ cal}$$

erhalten[1]), der für $T = 553^\circ$, $\Delta F^0 = 2890$ cal liefert.

Die Übereinstimmung ist angesichts der eingeführten Vernachlässigungen befriedigend.

4. $PbTl_2 = Pb + 2\,Tl$[2]).

Man hat im ternären System $Pb - Tl - Cd$

	Bodenkörper	*Tl*	*Pb*	*Cd*	
α)	($PbTl_2$, *Tl*-Mischkr.)	92·7	5·2	2·1	$t = 300^\circ$ C
β)	($PbTl_2$, *Pb*)	44·3	42·1	13·6	
α)	($PbTl_2$, *Tl*-Mischkr.)	87·9	5·3	6·8	$t = 270^\circ$ C
β)	($PbTl_2$, *Pb*)	35·8	42·6	21·6	

Für ΔF^0 erhalten wir

$$\Delta F^0 = {}^1\!/_2\, RT \ln \left[\frac{(Tl)_\alpha^2}{(Tl)_\beta^2} : \frac{(Pb)_\alpha}{(Pb)_\beta} \right],$$

also

$$\Delta F^0 = 1315 \cdot \log 318/1{\cdot}053 = 1315 \cdot 2{\cdot}480 = 3260 \text{ cal für } t = 300^\circ \text{ C}$$

$$\Delta F^0 = 1242 \cdot \log 275/0{\cdot}841 = 1242 \cdot 2{\cdot}515 = 3130 \text{ cal für } t = 270^\circ \text{ C}.$$

5. $MgZn_2 = Mg + 2\,Zn$[3]).

Hier liegt ein Ausnahmefall insofern vor, als die eutektischen Punkte $e_5(Mg, MgZn_2)$ und $e_6(MgZn_2, Zn)$ des binären Systems bei annähernd derselben Temperatur, 355° C, liegen und die Berechnung dadurch schon für das binäre System durchführbar wird. Wie ein solches System aus einem ternären durch Entartung und Zusammenziehung der Isothermen um die Punkte e_5 und e_6 entsteht,

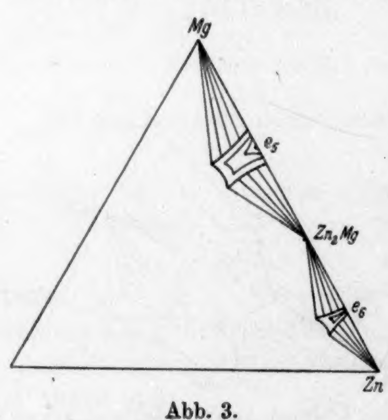


Abb. 3.

[1]) H. Seltz und de Haven, Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. **1935**, Nr. 622. [2]) E. Jänecke, Z. Metallkde **26** (1934) 153. [3]) G. Eger, Z. Metallkde **4** (1913) 115.

ist aus Abb. 3 ersichtlich; die Konodendreiecke entarten dabei zu den Teilstrecken der Verbindungslinie $Mg-Zn$.

Es ist

$$\Delta F^0 = -\,{}^1/_2\, RT \ln\left[\left(\frac{Zn_5}{Zn_6}\right)^2 : \left(\frac{Mg_5}{Mg_6}\right)\right].$$

Mit

	Zn	Mg
e_5:	27·9	72·1
e_6:	90·5	9·5

gibt dies $1438 \cdot \log 80 = 2740$ cal für $t = 355°$ C.

Dagegen entnehmen wir der Literatur[1]) den von dem wirklichen Wert der freien Energie sicher nicht allzuweit abweichenden Wert der Bildungswärme 12600 cal.

Die Differenz $12600 - 2470 = 9860$ cal, das „Affinitätsglied", ergibt sich aus den Quotienten der Aktivitätskoeffizienten γ im Ausdruck für ΔF^0. Um eine überschlägige Schätzung anzustellen, wie weit sich die Aktivitätskoeffizienten in den Schmelzen e_5 und e_6 voneinander unterscheiden wollen wir — nicht ohne eine gewisse Willkür — einen mittleren Koeffizienten $q \sim \left(\frac{\gamma_{Zn_5}}{\gamma_{Zn_6}}\right) \sim \left(\frac{\gamma_{Mg_6}}{\gamma_{Mg_5}}\right)$ berechnen, für den sich aus

$$9900 = RT \ln q^3$$

der Wert

$$q \sim 10^{2 \cdot 3}$$

ergibt, der den starken Unterschied in den Affinitätsverhältnissen zwischen dem früher besprochenen und diesem System kennzeichnet. Noch krasser liegt der Fall beim folgenden Beispiel.

6. $Al_3Mg_4 = 3\,Al + 4\,Mg$[2]).

Die drei eutektischen Punkte $\alpha(Al_3Mg_4,\, Mg)$, $\beta(Al_3Mg_4,\, Al_3Mg_2)$, $\gamma(Al_3Mg_2,\, Al$ (Mischkristall)) mit 70·0; 44·0; 36·4 Atom-% Mg liegen nahe einer mittleren Temperatur 444° C.

Die Gleichgewichtsreaktionen

$$\begin{aligned}
\alpha)\quad & Al_3Mg_4 = 4\,Mg + 3\,(Al) \\
& 4\,(Mg) = 4\,Mg \\
\beta)\quad & Al_3Mg_4 = Al_3Mg_2 + 2\,(Mg) \\
\gamma)\quad & Al_3Mg_2 = 3\,Al + 2\,(Mg) \\
& 3\,(Al) = 3\,Al
\end{aligned}$$

ergeben summiert

$$2\,Al_3Mg_4 = 8\,Mg + 6\,Al;$$

---

[1]) W. Biltz, Z. Metallkde **29** (1937) 73. [2]) G. Eger, Z. Metallkde **4** (1913) 115.

für die Änderung der freien Energie hat man

$$\Delta F^0 = -\,{}^1/_2\, RT \ln\left[\left(\frac{Al_\alpha}{Al_\gamma}\right)^3 : \frac{(Mg_\alpha)^4}{(Mg_\beta)^2\cdot(Mg_\gamma)^2}\right].$$

Numerisch folgt daraus 3200 cal, während der Literaturwert für die Bildungswärme, 49000 cal, analog zum vorigen Beispiel einen mittleren Wert

$$\log q = 27{\cdot}9/7 \sim 4$$

berechnen läßt, also von bisher nicht beobachteter Höhe.

7. $CdHg\alpha + Pb = Cd + PbHg\alpha$[1]).

Am System $Cd-Hg-Pb$ läßt sich die Möglichkeit zeigen, einen einzelnen q-Wert zahlenmäßig zu ermitteln unter Benützung eines isothermen Schnittes (Abb. 4) durch einen Quadrupelpunkt A (Pb, $CdHg\,\alpha$ = Mischkristall c, Cd, Schmelze); denn nur in einem solchen besonderen Schnitt tritt derselbe reine Bodenkörper gleichzeitig in zwei Punkten auf; der zweite Punkt des Schnittes (bei 235° C) ist der Tripelpunkt D(Pb, $PbHg\,\alpha$ = Mischkristall g, Schmelze).

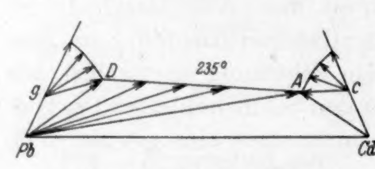


Abb. 4. (Nach JÄNECKE.)

In beiden Punkten ist Pb Bodenkörper, seine Aktivität demnach in den entsprechenden Schmelzen dieselbe. Es ist also

$$a_A = c_A\gamma_A = a_D = c_D\gamma_D$$

und daher

$$q = \gamma_A/\gamma_D = c_D/c_A.$$

Mit den Zahlenwerten[2]) von Abb. 4 erhält man

$$q = 0{\cdot}705/0{\cdot}139 = 5{\cdot}07 \quad (t = 235^\circ\,C).$$

Die Betrachtung der Punkte A und D führt uns zur eingangs erwähnten Reaktion:

in	Bodenkörper	Gleichgewichtsreaktion		$\Delta F^\circ = -RT$ ln
A	Pb, $CdHg\,\alpha$, Cd	$CdHg\,\alpha = Cd + (Hg)$	(I)	$(Hg)_A$
		$(Pb) = Pb$	(II)	$(Pb)_A^{-1}$
		$(Cd) = Cd$	(III)	$(Cd)_A^{-1}$
D	Pb, $PbHg\,\alpha$	$PbHg\,\alpha = Pb + (Hg)$	(IV)	$(Hg)_D$
		$(Pb) = Pb$	(V)	$(Pb)_D^{-1}$

---

[1]) E. JÄNECKE, Z. physik. Chem. **60** (1907) 399. [2]) Der Originalfigur liegt kein gleichseitiges Dreieck zugrunde.

(I)–(II) gibt

$$CdHg\alpha + Pb = Cd + PbHg\alpha$$

mit

$$\Delta F^0 = -RT \ln \frac{Hg_A}{Hg_D}.$$

Führen wir wieder Konzentrationen statt Aktivitäten ein, so erhält man für 235° C

$$\Delta F^0 = 2330 \log 0{\cdot}158 / 0{\cdot}111 = 2330 \cdot 0{\cdot}154 = 360 \text{ cal.}$$

8. $FeCl_3 \cdot 2^1/_2 H_2O = FeCl_3 + 2^1/_2 H_2O$[1].

Da hier die Aktivitäten bekannt sind, ist eine strenge Durchrechnung möglich, die — um den Anschluß an die experimentell bestimmte Bildungswärme zu finden — für festes Wasser durchgeführt sei.

	Bodenkörper	Gleichgewichtsreaktion	$\Delta F^\circ = -RT \ln$	
α)	$FeCl_3 \cdot 2\,H_2O, FeCl_3$	$FeCl_3 \cdot 2\,H_2O = FeCl_3 + 2\,H_2O$	$\ln (H_2O)^2_\alpha$	(I)
β)	$FeCl_3 \cdot 2{\cdot}5\,H_2O$; $FeCl_3 \cdot 2\,H_2O$	$FeCl_3 \cdot 2{\cdot}5\,H_2O = FeCl_3 \cdot 2\,H_2O + {}^1/_2\,H_2O$	$\ln (H_2O)^{1/2}_\beta$	(II)

Die Aktivität des Wassers in den Lösungen α und β erhalten wir als Quotient der Partialdrucke der Lösung gegenüber dem Bezugszustand, als welchen wir, entsprechend dem eben Gesagten, nicht Wasser sondern Eis von 15° C wählen, da die Partialdrucke der Lösungen mit 1·3 bzw. 1·4 mm bei dieser Temperatur gemessen wurden.

Den Dampfdruck des Eises extrapolieren wir für 15° C mittels der Formel

$$\log p_{\text{mm } Hg} = -2673{\cdot}7 / T + 10{\cdot}454,$$

welche die bekannten Dampfdrucke des Eises zwischen 0° und –10° mit genügender Genauigkeit wiedergibt. Sie liefert $p_{15^\circ} = 14{\cdot}8$ mm.

Wegen der annähernden Gleichheit der Partialdrucke (und Aktivitäten) über den Lösungen α und β setzen wir $(H_2O)_\alpha = (H_2O)_\beta \sim 1{\cdot}35/14{\cdot}8 = 0{\cdot}088$, addieren einfach die Gleichungen (I) und (II) und erhalten für die Reaktion

$$FeCl_3 \cdot 2{\cdot}5 H_2O = FeCl_3 + 2{\cdot}5 H_2O; \quad \Delta F^0 = -RT \ln (H_2O)^{2{\cdot}5},$$

was für 15° C

$$\Delta F^0 = 660 \cdot (2{\cdot}000 - 0{\cdot}960) \cdot 2{\cdot}5 = 1720 \text{ cal}$$

---

[1]) B. H. W. Roozeboom, zusammengefaßt in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie Bd. IV, 3, 2 B. S. 177f.

ergibt, während aus Lösungswärmen

$$\Delta H = 7100 \text{ cal}$$

folgt. Das BERTHELOTsche Prinzip gilt nicht einmal näherungsweise.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, wie aus ternären Zustandsdiagrammen die freien Bildungsenergien der auftretenden Phasen berechnet oder geschätzt werden können.

2. Hinsichtlich der Abweichungen von den vollkommenen Lösungen lassen sich bei den intermetallischen Phasen drei Gruppen unterscheiden: intermetallische Phasen, deren Bildungsenergie sich wie bei vollkommenen Lösungen berechnen lassen; solche, bei denen diese Berechnungsweise noch annähernd gilt; solche, bei denen Aktivitätskoeffizienten von abnormaler Größe auftreten.

3. Es wird gezeigt, wie überhaupt die Gleichgewichtsbeziehungen in Phasenpunkten zur Berechnung der Änderung der freien Energie von möglichen Umsetzungen innerhalb ternärer Systeme verwendet werden können.

Wien, Institut für physikalische Chemie an der Techn. Hochschule, Röntgenabteilung, Dezember 1939.

Die Reaktion einiger Alkylhalogenide mit Halogenwasserstoff.

Von

H. P. Meißner und H.-J. Schumacher.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 2. 12. 39.)

Es werden der thermische Zerfall des Methylbromids und die Reaktionen zwischen Methylbromid und Methylchlorid mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff untersucht.

Methylbromid zerfällt in homogener Reaktion über eine Kette. Methylbromid und Methylchlorid reagieren unterhalb der Temperatur ihres jeweiligen Zerfalles nicht mit Bromwasserstoff, dagegen reagiert Methylchlorid mit Jodwasserstoff in heterogener Reaktion gemäß der Gleichung $CH_3Cl + 2\,HJ \rightarrow CH_4 + HCl + J_2$. Ebenfalls reagieren Methylbromid und Jodwasserstoff miteinander.

Einleitung.

Die Reaktion des Jodwasserstoffes mit Methyljodid bzw. Äthyljodid und Propyljodid wurde bereits von OGG[1]) untersucht. Er fand, daß bei 300° C folgende homogene Gasreaktion stattfindet:

$$RJ + HJ = RH + J_2. \qquad \text{(I)}$$

Gleichzeitig mit dieser Reaktion findet jedoch ein Eigenzerfall des Alkyljodids statt. Es ist infolgedessen nicht möglich, die homogene bimolekulare Reaktion (I) genauer zu untersuchen. Es schien von Interesse, die Kinetik der analogen Reaktionen des Jodwasserstoffes mit Methylbromid bzw. Methylchlorid und auch die des Bromwasserstoffes mit diesen Methylhalogeniden zu untersuchen. Wäre eine dieser Reaktionen bimolekular, so hätte man einen für die Reaktionskinetik wichtigen Fund getan; denn bimolekulare Reaktionen zwischen großen Molekülen, die mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufen, sind nicht bekannt[2]). Bei diesen Versuchen mußte naturgemäß unterhalb der Zerfallstemperaturen der betreffenden Methylhalogenide gearbeitet werden.

Nach STEACIE und McDONALD[3]) beginnt der thermische Zerfall von Methyljodid oberhalb von 450° C mit merklicher Geschwindigkeit

---

[1]) R. A. OGG, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 526. [2]) Die bimolekular verlaufenden Assoziationsreaktionen sind hierbei nicht mitgerechnet, da sie ja eine besondere Klasse der bimolekularen Reaktionen darstellen. [3]) E. W. STEACIE und R. D. McDONALD, Can. J. Res. **10** (1934) 591.

vonstatten zu gehen. Der Eigenzerfall des Methylchlorids setzt dagegen nach WIESLER[1]) erst bei 500° C ein. Über das Methylbromid waren keine entsprechenden Literaturangaben vorhanden. Es schien daher zweckmäßig, zunächst den thermischen Zerfall des Methylbromids näher zu untersuchen.

Die Apparatur.

Abb. 1 zeigt die Versuchsanordnung, die für die Untersuchungen aller Reaktionen mit Ausnahme der zwischen Methylchlorid und Jodwasserstoff benutzt wurde. Das aus Hartglas bestehende Reaktionsgefäß *RG* war durch die Schliffe *S* und *S'* mit der übrigen Apparatur

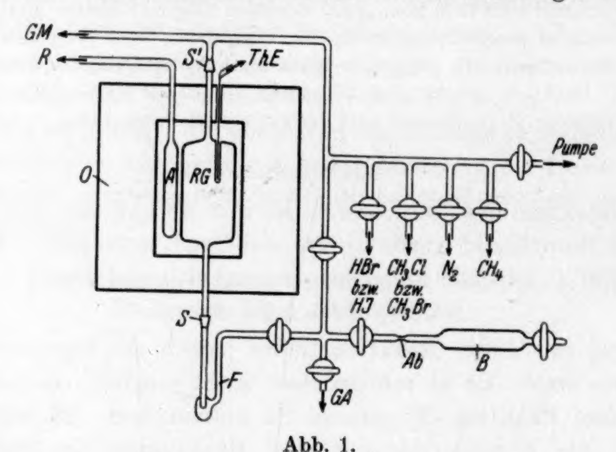


Abb. 1.

verbunden. *RG*, dessen Volumen ungefähr 550 cm³ betrug, befand sich in einem elektrischen Ofen *O*, dessen Temperatur, die mit Hilfe eines Luft-Quecksilberregulators (*A*, *R*) auf $\pm 1°$ konstant gehalten werden konnte, mit einem Silber—Konstantan-Thermoelement *ThE* bestimmt wurde.

Die Handhabung der Apparatur war folgende: Zunächst wurde die erwünschte Ofentemperatur eingestellt. Nach gründlichem Auspumpen wurde dann *RG* mit den entsprechenden Reaktionspartnern gefüllt. Die sofort beginnende Reaktion, die unter Druckänderung verläuft, konnte am Quarzspiralmanometer *GM* zeitlich verfolgt werden. Von Zeit zu Zeit wurden mit Hilfe der Bürette *B* durch die

---

[1]) K. WIESLER, Chem.-Ztg. 52 (1928) 182.

Falle *F* hindurch Proben aus dem Reaktionsgefäß entnommen. Ein Kältebad unter der Falle *F* sorgte dafür, daß die weniger flüchtigen Bestandteile des Gasgemisches zurückgehalten wurden. Nach dem Abschmelzen bei *Ab* wurde Wasser bzw. eine wässerige Lösung, in die Bürette eingesaugt und der Inhalt auf Säure und Halogen titriert. Das Gasgemisch konnte ferner durch *GA* in eine HEMPELsche Gaspipette gebracht und dort analysiert werden.

Für die Methylchlorid-Jodwasserstoffreaktion wurde die in Abb. 2 dargestellte Apparatur benutzt. Als Reaktionsgefäß dienten sechs Supremaxglas-Kaninchen (*B*), von denen jedes ungefähr 40 cm³ Inhalt hatte. Supremaxglas wurde benutzt, weil es im Gegensatz zu

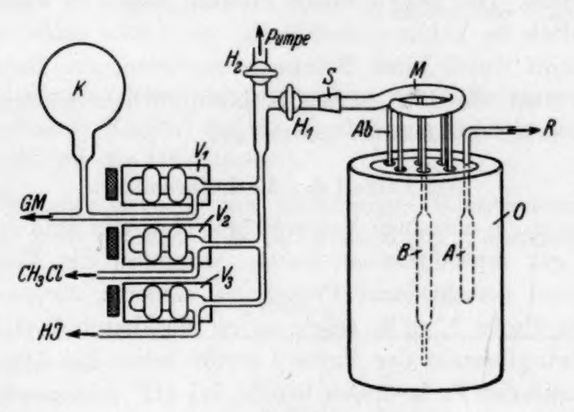


Abb. 2.

gewöhnlichem Glas auch bei höheren Temperaturen nicht mit Jodwasserstoff reagiert. Die Kaninchen standen durch Kapillaren mit dem Rohr *M* und dem übrigen Teil der Apparatur in Verbindung. Nachdem sie gut evakuiert worden waren, wurden sie durch das Ventil V_1 mit dem im Kolben *K* bereiteten Methylchlorid—Jodwasserstoff-Gemisch beschickt. In wachsenden Zeitabständen konnten sie dann bei *Ab* abgeschmolzen und ihr Inhalt durch Titrieren mit Jodid-Jodatlösung auf Halogen und Säure analysiert werden. Wegen der Möglichkeit einer photochemischen Zersetzung des Jodwasserstoffes wurde der größte Teil der Apparatur durch Umwickeln mit schwarzem Papier gegen Lichteinfluß geschützt. *GM* ist die Leitung zu einem Quarzmanometer. V_1, V_2 und V_3 sind Glasventile nach BODENSTEIN.

Die Reindarstellung der Gase.

Methylbromid und Methylchlorid wurden aus Merckschen Präparaten durch zweimalige Destillation im Hochvakuum dargestellt. Zur Verwendung kam nur die mittlere Fraktion.

Jodwasserstoff wurde durch Überleiten der Dämpfe einer 66%igen Jodwasserstoffsäure über Phosphorpentoxyd gewonnen und nach Ausfrieren mit flüssiger Luft durch weitere Vakuumdestillation gereinigt. Er wurde in flüssiger Luft gekühlt aufbewahrt.

Bromwasserstoff wurde in ähnlicher Weise dargestellt, indem 66%ige Säure auf Phosphorpentoxyd tropfte und der dabei freiwerdende Bromwasserstoff zum Trocknen über Phosphorpentoxyd geleitet wurde. Das so gewonnene Produkt wurde zu weiterer Reinigung ebenfalls im Vakuum destilliert.

Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, zur Befreiung von Sauerstoff über ein 400° heißes Kupferdrahtnetz geleitet und anschließend mit Schwefelsäure gewaschen.

Der Zerfall des Methylbromids.

Während die einzelnen Versuche mit Methylbromid der gleichen Herkunft gut reproduzierbar waren, stimmten die Versuche mit Methylbromid verschiedener Proben nur schlecht überein. Methylbromid der Probe 1, z. B. zeigte einen merkbaren Zerfall erst bei 470° C. Methylbromid der Probe 2 zerfiel schon bei 440°, während Methylbromid der Probe 3 sich bereits bei 412° sehr rasch zersetzte. Die Ursache dieses Verhaltens konnte nicht ermittelt werden. Die verschiedenen Proben müssen aber offenbar noch geringe, wechselnde Mengen von Verunreinigungen enthalten haben, die sich durch die angegebene Reinigung nicht entfernen ließen.

Die im folgenden angegebenen Versuche sind ohne Ausnahme mit der Probe 1 durchgeführt worden. Es bedeuten jedesmal T die Temperatur in Grad Celsius, CH_3Br den Methylbromiddruck, P den Gesamtdruck bei der Versuchstemperatur in Millimeter Quecksilber, $\Sigma \Delta t$ ist die Zeit in Minuten und $\Delta p / \Delta t$ die Druckzunahme in Millimeter je Minute.

Die gesamte Druckzunahme betrug, unabhängig von der Versuchstemperatur, stets etwa 40% des Anfangsdruckes. Die Proben 1, 2 und 3 zeigten darin keinen Unterschied.

Der Zerfall des Methylbromids war stets von einer geringen Kohlenstoffbildung begleitet. Der Kohlenstoff schlug sich an der

Versuch 4. $T = 520°$ C.

$\Sigma \Delta t$	CH_3Br	$\Delta p/\Delta t$
0	314·3	
1·22	320·7	5·3
2·63	328·1	5·3
3·93	336·6	6·5
5·40	344·2	5·0
6·60	349·3	4·9
8·88	357·8	3·4
11·7	364·8	2·5
16·9	373·2	1·6
23·2	379·9	1·1
35·2	387·8	0·66
49·6	394·3	0·45

Enddruck = 438·2 mm
Druckzunahme = 123·9 mm.

Versuch 9. $T = 483°$ C.

$\Sigma \Delta t$	CH_3Br	$\Delta p/\Delta t$
0	319·3	
7·78	325·2	0·76
13·6	330·2	0·86
17·7	334·8	1·1
22·2	340·1	1·2
26·2	345·1	1·3
30·0	349·8	1·2
35·6	354·7	0·88
41·8	360·0	0·85
49·2	364·6	0·62
60·5	369·7	0·45

Enddruck = 449·3 mm
Druckzunahme = 130·0 mm.

Gefäßwand nieder. Versuche in Gefäßen mit *C*-Belag zeigten aber, daß dieser keinen Einfluß auf die Reaktion ausübt (siehe auch Abschnitt: „Einfluß der Oberfläche“).

Die Zusammensetzung der gasförmigen Reaktionsprodukte ist aus Tabelle 1 zu ersehen. Sie ist je nach der Versuchstemperatur verschieden:

Tabelle 1.

Versuch Nr.	3	9
Temperatur	520° C	483° C
Anfangsdruck Methylbromid	319·3 mm	312·9 mm
Enddruck	438·0	426·8
Analyse der Endgase:		
HBr	64%	67·3%
CH_4	36%	24·7%
H_2	0	8·0
C_2H_6 usw.	0	0
Freies Halogen	0	0
Ungesättigte Verbindungen	0	0

Die Analysen zeigen, daß nur ungefähr 65% vom „Anfangs-Brom“ als Bromwasserstoff wiedergefunden werden. Der Rest muß in einem weiteren Reaktionsprodukt enthalten sein, das sich nach jedem Versuch in der gekühlten Falle *F* niederschlug. Es war eine rote Flüssigkeit, die sich bereits bei Zimmertemperatur leicht abpumpen ließ.

Einfluß der Oberfläche.

In den Versuchen 21 und 19 wurde die Oberfläche des Reaktionsgefäßes durch Einfüllen von Hartglasröhren auf das Fünffache vergrößert[1]). Ein Vergleich mit Versuch 4 und 9 zeigt, daß nur eine geringe Geschwindigkeitserhöhung eingetreten ist.

Versuch 21. $T = 520°$ C. Große Oberfläche.

$\Sigma \Delta t$	CH_3Br	$\Delta p/\Delta t$
0	317·5	
1·03	322·4	4·8
1·90	327·3	5·6
2·66	323·0	6·2
3·50	338·1	7·3
4·25	343·8	7·6
4·92	348·5	7·0
5·75	353·7	6·3
6·83	359·6	5·5
7·97	364·3	4·1
9·50	370·0	3·7
11·3	375·0	2·8
13·6	380·0	2·3
15·9	384·4	1·8

Enddruck = 441·1 mm
Druckzunahme = 123·6 mm.

Versuch 19. $T = 483°$ C. Große Oberfläche.

$\Sigma \Delta t$	CH_3Br	$\Delta p/\Delta t$
0	316·9	
4·00	321·2	1·1
9·13	325·9	0·92
14·5	331·6	1·1
18·7	336·6	1·2
22·0	341·1	1·4
25·2	345·7	1·4
29·3	351·0	1·1
34·0	356·5	1·2
38·4	360·8	0·98
43·8	365·1	0·79

Enddruck = 440·0 mm
Druckzunahme = 123·1 mm.

Einfluß von Zusatzgasen.

Um den Einfluß der Reaktionsprodukte festzustellen, wurde zu den Endprodukten eines Versuches neues Methylbromid zugesetzt. Die Ergebnisse zeigt Versuch 11.

Versuch 11. $T = 520°$ C.

$\Sigma \Delta t$	CH_3Br	$\Delta p/\Delta t$
0	164·7	
1·71	168·8	2·4
4·08	177·1	3·5
5·42	181·7	3·4
8·50	186·7	2·4
11·09	191·1	1·7
14·42	195·2	1·2

Enddruck = 230·5 mm.

Hierzu wurden 169·2 mm frisches Methylbromid zugesetzt und der weitere Zerfall gemessen:

[1]) Die Versuche in dem Gefäß mit großer Oberfläche sind in der Überschrift durch „große Oberfläche" gekennzeichnet.

$\Sigma \Delta t$	CH_3Br	$\Delta p / \Delta t$
0	399·7	
2·00	404·1	2·2
4·22	408·7	2·1
8·98	313·6	1·0
13·6	317·9	0·92
19·1	321·9	0·73

Man ersieht, daß die Endprodukte den Zerfall von Methylbromid verlangsamen. Um den spezifischen Einfluß der einzelnen Bestandteile der Reaktionsprodukte auf den Zerfall zu ermitteln, wurden weitere Versuche angestellt. Es zeigte sich, daß ein Zusatz von Methan den Zerfall schwach hemmte; Bromwasserstoff zeigte einen gleichgerichteten, aber etwas größeren Einfluß als Methan. Versuche 24 und 25 sind mit Versuch 21 zu vergleichen. Die Verlangsamung durch reinen Bromwasserstoff und reines Methylbromid ist groß genug, um die durch die Reaktionsprodukte bedingte Hemmung hierdurch erklären zu können.

Methaneinfluß.

Versuch 24. $T = 520°$ C.

Große Oberfläche:

$CH_3Br = 321·4$ mm
$CH_4 = 217·1$ mm
$P = 538·5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$
0	538·5	
1·20	544·3	4·8
2·12	548·4	4·5
3·00	552·8	5·0
3·93	557·6	5·2
4·72	561·4	4·8
5·67	565·6	4·4
6·95	570·3	3·7
8·33	574·5	3·0
9·83	578·4	2·6
12·4	583·5	2·0
15·0	588·8	2·1
19·4	594·5	1·2
24·6	600·9	1·2
30·1	605·2	0·79

Enddruck = 673·3 mm
Druckzunahme = 134·8 mm.

Bromwasserstoffeinfluß.

Versuch 25. $T = 520°$ C.

Große Oberfläche:

$CH_3Br = 322·0$ mm
$HBr = 218·8$ mm
$P = 540·8$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$
0	540·8	
1·33	545·4	3·5
2·38	549·9	4·8
3·50	554·9	4·0
4·62	559·0	3·7
5·90	562·9	3·6
7·55	568·4	2·9
8·87	572·1	2·8
10·6	576·3	2·5
12·7	581·0	2·2
15·3	585·6	1·8
18·1	589·6	1·4
21·6	594·5	1·4
27·1	606·1	1·0
32·8	611·1	0·8

Enddruck = 673·0 mm
Druckzunahme = 132·2 mm.

Es schien noch von Interesse, den Einfluß eines inerten Gases zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde Stickstoff zugesetzt. Wie ein Vergleich von Versuch 28 mit 21, deren Geschwindigkeiten nahezu übereinstimmen, zeigt, übt Stickstoff keinen Einfluß aus.

Versuch 28. $T = 520°$ C. Große Oberfläche.
$CH_3Br = 318·8$ mm; $N_2 = 217·7$ mm; $P = 536·5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	536·5		6·83	576·6	5·2
1·20	543·1	5·5	7·93	581·1	4·1
2·10	546·8	5·2	9·20	585·8	3·7
2·93	553·1	6·4	10·8	590·7	3·0
3·62	557·7	6·7	13·7	596·7	2·1
4·33	562·2	6·3	17·1	601·2	1·4
5·17	567·4	6·2	25·3	606·0	1·1
5·92	571·9	6·0	30·5	610·0	0·8

Enddruck = 668·9 mm; Druckzunahme = 132·4 mm.

Aus den Versuchen ist ersichtlich, daß die hier zur Verwendung gelangende Probe von Methylbromid, erst oberhalb von 470° C mit merklicher Geschwindigkeit zu zerfallen beginnt. Die Reaktion ist im wesentlichen homogen. Sie verläuft unter Druckzunahme, die, unabhängig von den Versuchsbedingungen, annähernd 40% vom Anfangsdruck beträgt. Sie führt zur Bildung von Bromwasserstoff, Methan, gelegentlich auch zu Wasserstoff, von ein oder mehreren schwerer flüchtigen, bromhaltigen Verbindungen und zur Abscheidung von Kohlenstoff. Die Reaktion ist sicher eine Kettenreaktion. Sie wird durch die Reaktionsprodukte und auch durch zugesetztes Methan und Bromwasserstoff gehemmt. Stickstoff ist ohne jeden Einfluß.

Da die verschiedenen Proben, trotz gleicher Reinigungsmethoden, einen sehr verschieden großen Zerfall zeigten, schien es uns nicht sinnvoll, die Kinetik der Reaktion eingehender zu untersuchen.

Die Reaktion zwischen Methylbromid und Bromwasserstoff.

Nachdem festgestellt war, daß der Eigenzerfall des Methylbromids (Probe 1) erst oberhalb 470° merklich wird, sollte nunmehr die Frage geklärt werden, ob unterhalb dieser Temperatur eine Reaktion zwischen Methylbromid und Bromwasserstoff stattfindet. Es zeigte sich, daß keine solche Reaktion eintrat. Auch nach mehreren Stunden war keinerlei Veränderung des Reaktionsgemisches nachzuweisen. Die Titration des Gasgemisches ergab, daß kein freies Halogen gebildet war und daß die Menge der gefundenen Säure mit der des Bromwasserstoffes quantitativ übereinstimmte.

Die Reaktion zwischen Methylchlorid und Bromwasserstoff.

Auch Methylchlorid und Bromwasserstoff zeigten unterhalb der Zerfallstemperatur des Methylchlorids (ungefähr 520°) keine Reak-

tion. Oberhalb dieser Temperatur scheint die Anwesenheit von Bromwasserstoff den Methylchloridzerfall zu beschleunigen.

Die Reaktion zwischen Methylchlorid und Jodwasserstoff.

Methylchlorid und Jodwasserstoff reagieren dagegen weit unterhalb ihrer Zerfallstemperaturen miteinander. In einigen Vorversuchen wurde festgestellt, daß beim Erhitzen des Gasgemisches auf 325° C nach kurzer Zeit die Farbe des Jods auftrat. Es zeigte sich ferner, daß der Druck während der Reaktion konstant blieb. Diese muß also ohne Änderung der Molzahl verlaufen.

Zur Analysierung der Reaktionsprodukte wurde zunächst Jod in der auf −80° gekühlten Falle *F* (Abb. 1) von den übrigen Gasen abgetrennt und titriert. Die Analyse der Restgase zeigte, daß kein freies Halogen weiter vorhanden war. Es entsteht also kein freies Chlor. Die Restgase enthielten neben unverbrauchtem Methylchlorid und Jodwasserstoff lediglich Methan und Chlorwasserstoff. Es war demnach zu vermuten, daß die Reaktion nach der Gleichung:

$$CH_3Cl + 2\,HJ \rightarrow CH_4 + J_2 + HCl \qquad (1)$$

verläuft. Um dies zu prüfen, mußte nachgewiesen werden, daß die Reaktionsprodukte in genau stöchiometrischen Mengen entstehen. Diese Aufgabe war jedoch in der Apparatur 1 nicht durchzuführen. Die exakte Bestimmung des Jods, das sich zum Teil in den Zuleitungsrohren kondensierte, bereitete Schwierigkeiten. Die Versuche wurden daher in der in Abb. 2 dargestellten Apparatur fortgesetzt. Hier fand die Reaktion in einer Anzahl Kaninchen aus Supremaxglas statt. Zur Analyse des Reaktionsgemisches wurde in bestimmten Zeitabständen jeweils eines derselben abgeschmolzen und aus dem Ofen entfernt. Der Inhalt wurde auf Säure und Jod titriert.

Dieses Verfahren erwies sich auch zur Untersuchung des zeitlichen Fortganges der Reaktion als vorteilhafter als das Entnehmen der Proben aus dem Reaktionsgefäß *RG* in der Apparatur 1. Es zeigte sich, daß die stattfindende Bruttoreaktion auf das Genaueste der oben angegebenen Gleichung (1) entspricht. War eines der Ausgangsprodukte zu Beginn der Reaktion im Überschuß, so wurde diese Menge am Ende derselben neben den Reaktionsprodukte unverändert wiedergefunden. Irgendwelche Nebenreaktionen finden also nicht statt. Die Endprodukte reagieren auch nicht mit den Ausgangsprodukten.

Versuche zur Aufklärung des Mechanismus der Reaktion.

Um die Reaktion auf ihre Homogenität zu prüfen, mußte das Verhältnis: Oberfläche zu Volumen vergrößert werden. Zu diesem Zweck wurde eines der Kaninchen mit Supremax-Rohren gefüllt. Die Oberfläche wurde dadurch verdreifacht. Wie die nachfolgende Tabelle 2 zeigt, erreicht der Umsatz bei vergrößerter Oberfläche fast den doppelten Wert[1]).

Tabelle 2.

Versuch Nr.	24a	25a
Temperatur	325° C	325° C
Methylchlorid	59·3 mm	51·3 mm
Jodwasserstoff	212·0 mm	191·0 mm
Gesamtdruck	271·3 mm	242·3 mm
Reaktionszeit in Minuten	14	19·5
Analyse der Endprodukte		
Bei normaler Oberfläche, Joddruck	8·0 mm	17·5 mm
Prozentumsatz	13·5%	34%
Bei großer Oberfläche, Joddruck	16·2 mm	29·5 mm
Prozentumsatz	27·4%	57·5%

$$\text{Prozentumsatz} = \frac{\text{mm } I_2 \text{ (gefunden)} \cdot 100}{\text{mm Methylchlorid (am Anfang)}}$$

In Versuch 24a ist der Umsatz im Oberflächengefäß nach 14 Minuten 27·4% gegenüber 13·5% im normalen Gefäß, in Versuch 25a ist er nach 19·5 Minuten 57·5% gegenüber 34%. Die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Methylchlorid ist also heterogen.

Weitere Untersuchungen zeigten, daß der Reaktionsverlauf von Versuch zu Versuch schlecht reproduzierbar war. Es bildete sich immer an der Wand ein leicht braungefärbter Beschlag (Kohlenstoff?), der nur durch Ausglühen im Sauerstoffstrom entfernt werden konnte. Da die Beschaffenheit der Wand erfahrungsgemäß großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, so ist durch den beobachteten Kohlenstoffbeschlag die schlechte Reproduzierbarkeit hinreichend erklärt.

Der von Versuch zu Versuch zunehmende Wandbelag beeinflußt die Geschwindigkeit in ganz bestimmter Weise. Das zeigen die zwei aufeinander folgenden Versuche 29a und 30a, sehr deutlich.

[1]) Ein Vergleich zwischen den Prozentumsatzwerten in verschiedenen Kaninchen ein und desselben Versuches ist deshalb statthaft, weil die Reaktion ohne Druckänderung verläuft und daher ein Überströmen der Gase von einem Gefäß zum anderen durch die kapillaren Zuleitungen kaum möglich ist.

Versuch 29a. $T = 325°$ C.
$CH_3Cl = 112{\cdot}8$ mm
$HJ = 189{\cdot}8$ mm
$P = 302{\cdot}6$ mm.

$\Sigma \Delta t$	J_2	$\Delta p / \Delta t$
0	0·0	
6·83	0·41	0·06
11·3	2·04	0·35
19·0	4·80	0·36
32·3	28·8	1·8
47·0	36·1	0·50
123	67·7	0·42

Versuch 30a. $T = 325°$ C.
$CH_3Cl = 114{\cdot}3$ mm
$HJ = 192{\cdot}0$ mm
$P = 306{\cdot}3$ mm.

$\Sigma \Delta t$	J_2	$\Delta p / \Delta t$
0	0·0	
6·0	0·60	0·10
10·5	2·76	0·48
18·5	8·76	0·75
32·0	30·6	1·6
45·0	35·6	0·40
95	54·3	0·37

Beide Versuche zeigen gemeinsam eine Induktionsperiode, ein Maximum der Geschwindigkeit und nachfolgendes stetiges Absinken derselben bis zum Ende. Betrachten wir den Gesamtverlauf in den beiden Versuchen, so gibt sich insbesondere zu Beginn der Reaktion eine Zunahme der Geschwindigkeit in 30a, gegenüber der von 29a zu erkennen.

Wurde dagegen nach einer Reihe von Versuchen der Kohlenstoffbelag des Gefäßes durch Ausglühen im Sauerstoffstrom entfernt, so trat in dem nachfolgenden Versuch zu Beginn der Reaktion eine starke Verringerung der Geschwindigkeit ein. Siehe Versuch 28a (vor dem Ausglühen) und 29a (nach dem Ausglühen).

Versuch 28a. $T = 325°$ C; $CH_3Cl = 110{\cdot}6$ mm; $HJ = 188{\cdot}0$ mm; $P = 298{\cdot}6$ mm.

$\Sigma \Delta t$	J_2	$\Delta p / \Delta t$
0·0	0·0	—
6·83	1·41	0·215
11·3	11·78	2·30
17·8	20·55	1·00
30·5	27·1	0·58
44·8	31·7	0·32
87·0	50·6	0·45

Nach diesen Ergebnissen erschien es aussichtslos, durch weitere Versuche einen Einblick in den Mechanismus der heterogenen Reaktion zu erlangen.

Die Reaktion zwischen Methylbromid und Jodwasserstoff.

Methylbromid reagiert ebenfalls mit Jodwasserstoff. Die Reaktion verläuft unter Druckerhöhung. In einem Versuch wurden z. B. 210 mm Jodwasserstoff und 210 mm Methylbromid gemischt und auf 350° C erhitzt. Nach 3 Stunden war der Gesamtdruck auf 460 mm

gestiegen (etwa 10% Erhöhung). Die Endgase enthielten 130 mm Methan, 100 mm Jod, 140 mm Halogenwasserstoff und 90 mm Restgas, das nicht analysiert wurde. Auch hier wurde Kohlenstoff gebildet.

Diese Reaktion, die offenbar sehr kompliziert ist, wurde nicht weiter untersucht.

Zusammenfassung.

Der thermische Zerfall von Methylbromid wurde untersucht. Verschiedene Proben von Methylbromid, in der gleichen Weise gereinigt aber verschiedener Herkunft, zeigten verschiedene Zerfallstemperaturen und zwar lag die Temperatur des Zerfallbeginns zwischen 400° und 500° C. Diese Tatsache kann, da sich der Zerfall als homogen erwies, nur durch das Vorhandensein variierender Mengen katalytisch wirkender Verunreinigungen im Ausgangsmaterial gedeutet werden. Als Zerfallsprodukte treten an leicht flüchtigen Verbindungen Methan und Bromwasserstoff und bei tieferen Temperaturen hierzu noch, in geringen Mengen, Wasserstoff auf. Es bilden sich ferner noch schwerer flüchtige, bei Zimmertemperatur flüssige, bromhaltige Verbindungen, auch tritt eine Kohlenstoffabscheidung ein. Der Zerfall wird durch die Reaktionsprodukte, wie auch durch Bromwasserstoff und Methan allein, verlangsamt, während Stickstoff ohne Einfluß ist.

Bromwasserstoff und Methylbromid reagieren unterhalb der Zerfallstemperatur von Methylbromid nicht.

Desgleichen wurde festgestellt, daß Bromwasserstoff und Methylchlorid unterhalb der Zerfallstemperatur des Methylchlorids (etwa 500°) nicht miteinander reagieren.

Zwischen Jodwasserstoff und Methylchlorid findet dagegen eine Reaktion statt. Sie verläuft nach der Bruttogleichung:

$$CH_3Cl + 2\,HJ \rightarrow CH_4 + HCl + J_2,$$

und ist im Gegensatz zur Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Methyljodid heterogen. Wahrscheinlich verläuft sie wie diese in mehreren Stufen.

Jodwasserstoff und Methylbromid reagieren ebenfalls miteinander. Die Reaktion ist sehr kompliziert und wurde nicht näher untersucht.

Vorliegende Arbeit wurde während des Sommersemesters 1937 im Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M. durchgeführt.

Der durch Chlor induzierte Zerfall des Diäthyläthers.

Von

H. P. Meißner und H.-J. Schumacher.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 2. 12. 39.)

Es wurde der durch Chlor induzierte Ätherzerfall bei Temperaturen oberhalb von 350° C untersucht. Es wurde hierbei festgestellt, daß die Reaktion

$$(C_2H_5)_2O + Cl_2 \rightarrow CH_3CHO + C_2H_5Cl + HCl$$

nahezu momentan eintritt. Das Chlor verschwindet und wird später nicht zurückgebildet, gleichzeitig entsteht die entsprechende Menge Acetaldehyd und Äthylchlorid.

Die angegebene Reaktion ist von einer weiteren Reaktion begleitet, durch die kleine Mengen einer bei —110° C flüchtigen, katalytisch wirksamen Substanz gebildet werden. Wahrscheinlich bildet sich dieselbe Substanz auch bei der Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd.

Dieser unbekannte Katalysator verursacht den Zerfall des überschüssigen Äthers und auch den des entstandenen Acetaldehyds und Äthylchlorids. Der Mechanismus dieses weiteren Zerfalles ist nicht bekannt.

Um den Katalysator zu finden, wurde eine große Anzahl von Stoffen und auch Stoffgemischen auf ihre katalytische Wirksamkeit geprüft. Es zeigte sich, daß nur Gemische von Chlor und Äther und Chlor und Acetaldehyd katalytische Wirksamkeit besaßen.

In einer größeren Reihe von Arbeiten der letzten Jahre wurde festgestellt, daß die Zerfallsgeschwindigkeit gewisser organischer Verbindungen durch die Halogene, besonders durch Jod, beschleunigt wird. Für diese Art von Katalysen gibt es zwei Deutungen, nämlich die „physikalische" und die „chemische"[1]). Die physikalische Theorie ist von Hinshelwood[2]) und Mitarbeitern entwickelt worden, die sich im wesentlichen auf eigene experimentelle Arbeiten stützen. Diese Theorie postuliert, daß das Halogen mit den organischen Molekülen „Komplexe" bildet. Die genaue Zusammensetzung der Komplexe, die nicht isolierbar sein müssen, ist nicht bekannt. Das wesentliche Kennzeichen dieser Gebilde ist, daß ihr Zerfall in die Endprodukte eine geringere Aktivierungsenergie benötigt als der Zerfall des organischen Moleküls allein. Die Theorie besagt weiter, daß dieser Komplex

[1]) Siehe zusammenfassende Darstellung bei H.-J. Schumacher, Chemische Gasreaktionen. Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff 1938. S. 384. [2]) S. Bairstow und C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. London (A) 142 (1933) 77.

nicht immer in die Endprodukte der Reaktion zerfällt, er kann auch unter Rückbildung der Ausgangsstoffe zerfallen, entweder von selbst oder durch Stoß mit den Molekülen des Halogens oder der organischen Substanz. Die Gestalt der Geschwindigkeitsgleichung ist abhängig von den Relativgeschwindigkeiten der Reaktionen des Komplexes.

Auf Grund dieser Theorie kann man Geschwindigkeitsgleichungen entwickeln, die formal mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen.

Von SCHUMACHER[1]) ist des öfteren darauf hingewiesen worden, daß diese Übereinstimmung zwar eine notwendige Bedingung, aber keineswegs ein Beweis für die Richtigkeit der Theorie ist. Es ist vielmehr in vielen Fällen durchaus möglich, die Resultate durch eine Folge von chemischen Reaktionen zu erklären, die katalytische Reaktion also als eine Kettenreaktion aufzufassen („chemische Theorie").

ROLLEFSON[2]) und Mitarbeitern ist es in einer größeren Reihe von Fällen, insbesondere bei der „Jodkatalyse", gelungen, den Nachweis zu erbringen, daß es sich hier um chemische Ketten handelt.

Über die Chlorkatalyse liegt verhältnismäßig wenig Versuchsmaterial vor. Es ist im wesentlichen nur eine Arbeit von BAIRSTOW[3]) zu nennen, der fand, daß Chlor den Ätherzerfall beschleunigt. Er fand weiter, daß die Anfangsgeschwindigkeit, analog dem durch Jod beschleunigten Ätherzerfall, proportional dem Chlor- und Ätherdruck ist.

Aus der Tatsache, daß auch die Endprodukte der Reaktion den Zerfall von frisch zugesetztem Äther beschleunigten, schließt BAIRSTOW, daß gegen Ende der Reaktion noch elementares Chlor vorhanden ist. Da aber die Anfangsgeschwindigkeit von, einem abreagiertem Gemisch, zugesetztem Äther niedriger und der Abfall der Zerfallsgeschwindigkeit ein anderer ist wie der des frischen Chlor—Äther-Gemisches, glaubt BAIRSTOW annehmen zu müssen, daß ein Teil des Chlors im Verlauf irgendwelcher nicht näher angegebener Reaktionen verschwindet.

Wäre die Chlorkatalyse auf chemische Reaktionen zurückzuführen — folgert BAIRSTOW weiter —, so müßte sich aus dem Chlor

[1]) H.-J. SCHUMACHER, Angew. Chem. **50** (1937) 483. Trans. Electrochem. Soc. **71** (1937) 409. [2]) R. F. FAULL und G. K. ROLLEFSON, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1755; **59** (1937) 625, 1361. [3]) S. BAIRSTOW, Trans. Faraday Soc. **29** (1933) 1227.

Salzsäure bilden, aus der sich bei der Versuchstemperatur von 400° C kein elementares Chlor mehr zurückbilden kann. Das Chlor müßte also in kurzer Zeit verbraucht sein. Er kommt deswegen zu dem Schluß, daß eine chemische Reaktion ausgeschlossen ist und hält dies für einen Beweis dafür, daß es sich hier um eine wahre Katalyse und nicht um einen Zerfall über einen Kettenmechanismus handelt.

Die Angaben von Bairstow schienen uns nicht genügend fundiert zu sein. Wir haben deshalb, zumal wir es für durchaus möglich hielten, daß es sich hier um eine Kettenreaktion handelt, diese Reaktion neu untersucht mit dem Ziel, den Reaktionsmechanismus, soweit es möglich war, aufzuklären.

Die Apparatur.

Abb. 1 zeigt den zu den Versuchen benutzten Apparat. Das Quarzreaktionsgefäß *RG* hatte ein Volumen von 230 cm³. Es war durch die Kapillare *GM* mit einem Quarzspiralmanometer und durch den Schliff *S* mit dem übrigen Teil der Apparatur verbunden. Die Fallen F_1 und F_2 dienten zur Analyse der Reaktionsprodukte. V_1 bis V_4 sind Glasventile nach Bodenstein. V_1 schließt das Reaktionsgefäß gegen die Pumpe und den übrigen Teil der Apparatur ab, V_2 bis V_4 dienen zum Einfüllen der Reaktionspartner. *Ab* sind Abschmelzstellen.

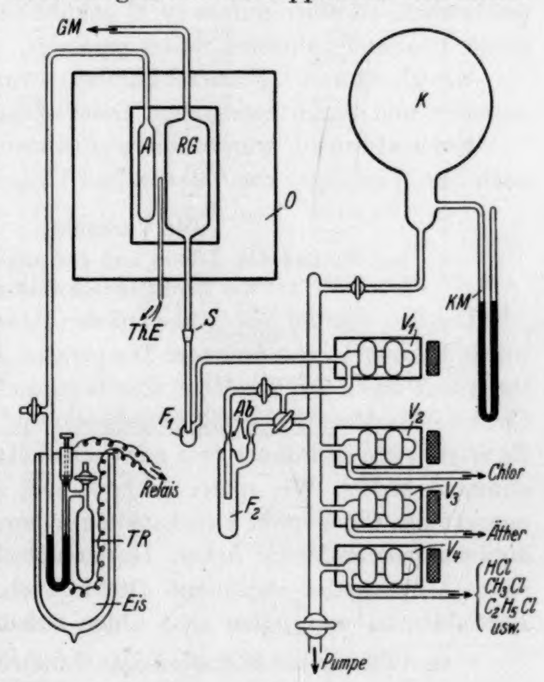


Abb. 1.

Das Reaktionsgefäß befand sich in dem elektrisch geheizten Ofen *O*, der mit Diatomitsteinen isoliert war. Die Temperatur des Ofens, die mit Hilfe eines Silber-Konstantan-Thermoele-

mentes *ThE* gemessen wurde, wurde mit Hilfe eines Luft-Quecksilber-Thermoregulators *A*, *TR* auf $\pm 1°$ C konstant gehalten. Der mit dem Manometer *KM* versehene Kolben *K*, dessen Volumen bekannt war, wurde benutzt, um genau bekannte Mengen Gas in das Reaktionsgefäß einzulassen.

Reindarstellung der Gase.

Zur Reindarstellung von Diäthyläther, Acetaldehyd, Acetylchlorid, Methylchlorid und Methylenchlorid wurde von Merckschen Präparaten ausgegangen. Die Substanzen wurden im Vakuum zweimal langsam destilliert, wobei die Destillationstemperaturen so gewählt wurden, daß der Dampfdruck nie über 40 mm Quecksilber stieg. Zur Verwendung kam jeweils nur die mittlere Fraktion.

Chlorwasserstoff wurde durch langsames Auftropfen von konzentrierter Salzsäure (pro analysi) auf Phosphorpentoxyd im Vakuum dargestellt und durch Überleiten über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Keten wurde nach dem Verfahren von Hurd und Cochran[1]) dargestellt, indem Acetondämpfe bei 700° C durch ein mit Porzellanscherben gefülltes Rohr geleitet wurden. Das Keten wurde, wie vorgeschrieben, in einer auf $-80°$ C gekühlten Falle aufgefangen und durch Vakuumdestillation weiter gereinigt.

Vinylchlorid (Fraenkel-Landau) wurde einer Bombe entnommen und durch zweimalige Destillation im Vakuum gereinigt.

Formaldehyd wurde durch Erhitzen von Paraformaldehyd nach dem Verfahren von Trautz und Ufer[2]) dargestellt.

Die Versuche.

Der Einfluß des Äthers und des zugesetzten Chlors auf die Zerfallsgeschwindigkeit.

Um den Einfluß des Chlors auf den Ätherzerfall zu untersuchen, wurde bei 400° C, also bei einer Temperatur, bei der Äther allein noch thermisch stabil ist, zunächst eine bestimmte Menge (etwa 15 mm) Chlor in das Reaktionsgefäß eingelassen und dann Äther zugegeben. Es zeigte sich, daß dieser (wie auch schon Bairstow gefunden hatte) nunmehr zerfiel. Wie später (siehe S. 455) auseinandergesetzt wird, reagiert das Chlor unter Druckanstieg nahezu augenblicklich mit der äquimolekularen Menge Äther. Dementsprechend ist der unmittelbar nach Ätherzugabe abgelesene Druck auch nicht als Summe der Partialdrucke von Äther und Chlor aufzufassen. Die Menge des

[1]) Ch. D. Hurd und P. B. Cochran, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 515; **47** (1925) 1427. [2]) M. Trautz und E. Ufer, J. prakt. Chem. **113** (1926) 105.

zugegebenen Äthers läßt sich also allein aus dem am Manometer abgelesenen Druck nicht richtig bestimmen. Diese Tatsache scheint BAIRSTOW nicht bekannt gewesen zu sein.

In den folgenden Versuchen bedeutet T die Temperatur in Grad Celsius, Cl_2 den Chlordruck, $\ddot{A}$ den Ätherdruck, Δp den infolge der Chlor-Ätherreaktion beobachteten plötzlichen Druckanstieg, P den Gesamtdruck, $\Delta p/\Delta t$ die Druckzunahme in Millimeter je Minute und $\Sigma \Delta t$ die Gesamtzeit in Minuten. Alle Drucke sind in Millimeter Quecksilber bei der Versuchstemperatur angegeben.

Durch Vergleich der Versuche 16, 14 und 17 sieht man, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dem Ätherdruck nicht proportional ist. Es ist vielmehr so, daß der Einfluß des Äthers auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration geringer wird.

Versuch 16. $T = 383°$ C.
$Cl_2 = 16·0$ mm; $\ddot{A} = 342·7$ mm;
$\Delta p = 16·0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	356·7	—
1·22	365·8	7·5
2·27	372·7	5·7
3·57	381·7	5·9
5·48	392·2	5·5
7·21	400·4	4·8
9·14	408·8	4·3
11·3	418·1	4·4
13·2	425·9	4·1
15·5	434·8	3·9
17·8	445·7	4·3
20·0	453·7	3·9
22·2	463·1	4·1
25·0	473·4	3·6

Nach 24 Stunden:
Enddruck = 870·4 mm
Chlordruck = 0·0 mm
HCl-Druck = 24·4 mm.

Versuch 14. $T = 383°$ C.
$Cl_2 = 15·7$ mm; $\ddot{A} = 149·0$ mm;
$\Delta p = 16·0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta$
0	180·7	—
1·09	188·3	7·0
2·58	195·9	5·1
4·62	204·2	4·1
6·93	212·3	3·5
9·00	219·1	3·3
12·0	227·6	3·2
14·9	235·5	2·8
18·0	244·5	2·6
21·7	253·6	2·5
25·3	261·6	2·2
30·5	272·7	2·1
25·2	282·3	2·0
40·3	291·8	1·9

Nach 24 Stunden:
Enddruck = 436·2 mm
Chlordruck = 0·0 mm
HCl-Druck = 23·5 mm.

Versuch 17. $T = 383°$ C. $Cl_2 = 15·8$ mm; $\ddot{A} = 41·5$ mm; $\Delta p = 15·5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	72·8	—
0·90	75·5	3·0
1·90	78·9	3·4
4·3	82·7	1·4
9·4	88·2	1·1
16·8	93·2	0·68
26·1	98·7	0·59

Nach 24 Stunden: Enddruck = 157·5 mm; Chlordruck = 0·0 mm;
HCl-Druck = 24·0 mm.

Was nun den Einfluß des zugesetzten Chlors anbelangt, so zeigen die Versuche 23, 10 und 21, in denen der Chlordruck im Verhältnis 1 : 6 variiert wurde, daß, in Übereinstimmung mit BAIRSTOW, die Zerfallsgeschwindigkeit des Äthers der zugesetzten Chlormenge annähernd proportional ist.

Versuch 23. $T=383°$ C. $Cl_2=5{\cdot}7$ mm; $\Delta p=5{\cdot}6$ mm; $\ddot{A}=165{\cdot}0$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	176·3	—
2·58	182·9	2·6
5·92	190·5	2·6
9·53	197·2	1·85
13·1	202·8	1·6
19·0	211·0	1·4
26·2	218·9	1·1
35·5	227·0	0·87
50·8	236·8	0·64
70·4	245·9	0·47

Nach 24 Stunden: Enddruck $=430{\cdot}5$ mm; Chlordruck $=0{\cdot}0$ mm; HCl-Druck $=8{\cdot}72$ mm.

Versuch 10. $T=383°$ C. $Cl_2=15{\cdot}5$ mm; $\Delta p=15{\cdot}6$ mm; $\ddot{A}=149{\cdot}0$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	180·1	—
1·2	186·6	6·4
2·39	193·1	4·8
3·96	199·5	4·1
6·06	207·2	3·7
8·48	216·5	3·85
11·0	225·7	3·6
13·0	233·3	3·8
14·9	240·3	3·85
17·5	248·9	3·2
20·2	257·1	3·05
23·0	264·9	2·8
26·1	272·7	2·5
29·9	280·5	2·1
35·0	290·3	1·9

Enddruck nicht bestimmt.

Versuch 21. $T=383°$ C. $Cl_2=31{\cdot}8$ mm; $\Delta p=31{\cdot}5$ mm; $\ddot{A}=132{\cdot}0$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	195·3	—
0·68	202·5	10·5
1·68	210·2	7·7
2·88	218·3	6·7
4·28	226·6	5·9
6·02	234·9	4·8
8·23	243·5	3·9
10·6	251·1	3·2
13·9	260·0	2·7
17·7	268·3	2·2
22·6	277·3	1·8
28·5	286·6	1·6
34·5	295·6	1·5
42·8	306·5	1·3

Nach 24 Stunden:
Enddruck $=429{\cdot}6$ mm
Chlordruck $=0{\cdot}0$ mm
HCl-Druck $=43{\cdot}3$ mm.

Der Einfluß der Reaktionsprodukte.

Als nächstes erschien es uns zweckmäßig, die katalytische Wirkung der Reaktionsprodukte zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde frischer Äther zu den Reaktionsprodukten zugesetzt. Wie Versuch 28

zeigt, beschleunigen die Reaktionsprodukte den Ätherzerfall, jedoch ist die Geschwindigkeit geringer als die nach Zusatz der entsprechenden Chlormenge.

Versuch 28. $T = 399°$ C. $Cl_2 = 32·4$ mm; $Ä = 133·0$ mm; $\Delta p = 32·5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$
0	197·9	—
0·55	208·2	17·7
1·1	215·2	13·3
1·88	225·7	12·9
2·68	233·5	9·8
4·05	242·1	6·3
5·30	250·7	6·9
7·33	259·8	4·5
9·7	268·7	3·8
12·5	278·0	3·3
16·4	287·6	2·5
22·1	300·4	2·2

Enddruck = 415·7 mm.

Der Restdruck betrug, nachdem die bei flüssiger Luft flüchtigen Bestandteile abgepumpt waren, 181·2 mm. Hierzu wurden 174 mm frischer Äther zugegeben. Dieser zerfiel wie folgt:

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$
0	355·2	—
0·66	360·1	7·3
1·95	367·8	6·0
3·36	375·1	5·2
4·95	382·7	4·8
7·15	391·5	4·0
8·95	398·5	3·9
12·0	409·5	3·6
16·4	422·7	3·2
20·0	433·0	2·9
24·3	445·0	2·7
28·0	453·6	2·5
32·8	464·4	2·3

Enddruck = 653·8 mm.

Die bei flüssiger Luft flüchtigen Bestandteile wurden abermals abgepumpt. Zu dem Restdruck von 329·6 mm wurden wieder 172·4 mm frischer Äther zugegeben. Auch dieser zerfiel, wenn auch nunmehr mit erheblich geringerer Geschwindigkeit.

Δt	P	$\Delta p/\Delta t$
0	502·0	—
6·75	509·5	1·14
16·48	518·3	0·885
20·60	527·8	0·672

Enddruck = 804·1 mm; Chlordruck = 0·0 mm; *HCl*-Druck = 47·0 mm.

Die letzten Ergebnisse stimmen, wenigstens formal, mit denen von Bairstow überein. Bairstow erklärte jedoch die katalytische Wirkung der Reaktionsprodukte durch die Annahme, daß in den Endprodukten noch elementares Chlor vorhanden war. Wie die folgenden Untersuchungen zeigen, ist jedoch keinerlei Chlor mehr vorhanden.

Bestimmung des Cl_2- und *HCl*-Gehaltes der Reaktionsprodukte.

Um die Chlor- und Säuremengen im Reaktionsgemisch zu bestimmen, wurde dieses in der Falle F_2 (siehe Abb. 1) mit flüssiger Luft ausgefroren. Die Falle wurde dann abgeschmolzen und unter einer Jodkaliumlösung geöffnet. Das Chlor wurde nach Stärkezugabe mit Thiosulfatlösung bestimmt, die Säure nach Zugabe von Bijodat. Die Säurebestimmungen wurden dann potentiometrisch wiederholt. Die zwei so gewonnenen Ergebnisse stimmten immer überein und zeigten dadurch, daß die gesamte vorhandene Säure Salzsäure war.

Um festzustellen, wie schnell das Chlor verschwand, wurde die Reaktion zu verschiedenen Zeiten unterbrochen. Das Ergebnis zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Anfangsdruck Äther in mm	Anfangsdruck Chlor in mm	Reaktionszeit	Analytische Resultate Chlor in mm	Analytische Resultate Salzsäure in mm
4	150	16·1	48 Stunden	0	25·0
14	149	15·7	$15^1/_2$ Stunden	0	23·5
10	148·2	15·5	65 Minuten	0	19·3
19	149·1	15·8	$5^1/_2$ Minuten	0	20·8
20	149	16·0	$^1/_2$ Minute	0	17·0

Man sieht also, daß das Chlor vollständig und zwar nahezu augenblicklich mit dem Äther reagiert und nicht wieder zurückgebildet wird. Die von Bairstow aufgestellte Theorie und alle hieraus gezogenen weiteren Folgen sind demnach hinfällig.

Die Erscheinungen zu Beginn der Reaktion.

Wir untersuchten nunmehr den durch die Reaktion des Chlors mit dem Äther im Augenblick des Zusammentreffens beider Gase bedingten schnellen Druckanstieg. Zu diesem Zweck wurde das Gefäß zuerst mit Chlor von bestimmtem Druck gefüllt und dann aus dem Kolben K (siehe Abb. 1) Äther in das Reaktionsgefäß eingelassen.

Es zeigte sich, daß der Druckanstieg im Gefäß immer größer war, als man nach der zugegebenen Menge Äther erwarten sollte, wenn man nur eine Substitution nach

$$(C_2H_5)_2O + Cl_2 = CH_3CHCl \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl$$

annimmt. Die zusätzliche Druckerhöhung entsprach ungefähr der anfangs vorhandenen Menge Chlor (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. $T = 399°$ C.

Nr. des Versuches	Chlor in mm Hg	Äther in mm Hg	Δp in mm Hg	Reaktions-geschwindigkeit in mm/Min.
46	15·9	149·3	15·9	10
39	33·2	131·0	33·0	23·5
42	83·8	99·2	66·7	21·6

Da die Druckmessung einige Zeit (etwa 20 Sekunden) erfordert, sind die in Tabelle 2 angegebenen Werte für Δp infolge des inzwischen zerfallenen überschüssigen Äthers etwas zu hoch. Abgesehen davon sieht man jedoch, daß jedenfalls bei kleineren Chlormengen (Versuch 46 und 39) der plötzliche Druckanstieg nahezu gleich dem Anfangsdruck des Chlors ist.

Nach dem auf S. 452 Gesagten sollten sich die Anfangsgeschwindigkeiten bei gleichem Ätherdruck in erster Näherung wie die Drucke des zugegebenen Chlors verhalten. Da in Versuch 42 jedoch der größte Teil des Äthers bereits durch die Reaktion mit Chlor verbraucht ist, ist die Konzentration des überschüssigen Äthers so gering (etwa 20 mm), daß die geringe Anfangsgeschwindigkeit in diesem Fall erklärt werden kann.

Nach dem bisher Gesagten muß man beim chlorbeschleunigten Ätherzerfall zwischen zwei Hauptreaktionen unterscheiden. Die erste ist die unter Druckzunahme — bei der Versuchstemperatur — unmeßbar schnell verlaufende Reaktion des Äthers mit dem Chlor. Daran schließt sich dann der katalysierte Zerfall des überschüssigen Äthers und verschiedener, aus der ersten Reaktion stammender Produkte an.

Im folgenden wird zunächst die „momentane" Reaktion des Chlors mit dem Äther untersucht.

Die Reaktion zwischen Chlor und Äther.

Es ist bekannt, daß Chlor im Dunkeln unterhalb von 100° C die Wasserstoffatome des Äthers nacheinander in folgender Reihenfolge verdrängt[1]):

$$\underset{2\,3\,4}{CHHH}\cdot\underset{5\,1}{CHH}\cdot O\cdot C_2H_5.$$

Mit wenig Chlor verläuft dann die Reaktion wahrscheinlich wie folgt:

$$CH_3CH_2\cdot O\cdot C_2H_5 + Cl_2 = CH_3CHCl\cdot O\cdot C_2H_5 + HCl. \qquad (1)$$

Diese Reaktion würde die gefundene Menge Salzsäure erklären, deutet aber noch nicht den augenblicklichen Druckanstieg. Um diesen zu erklären, muß man annehmen, daß der chlorierte Äther zerfällt etwa nach:

$$CH_3CHCl\cdot O\cdot C_2H_5 \rightarrow CH_3CHO + C_2H_5Cl \qquad (1a)$$

$$CH_3CHCl\cdot O\cdot C_2H_5 \rightarrow CH_3COCl + C_2H_6. \qquad (1b)$$

Um die richtige von diesen zwei Erklärungsmöglichkeiten festzustellen, wurde versucht, die entstandenen Reaktionsprodukte zu isolieren. Ungefähr gleiche Mengen Chlor und Äther wurden im Reaktionsgefäß gemischt und nach kurzer Verweilzeit ausgefroren. Die Reaktionsprodukte gaben eine positive Silberspiegelreaktion und einen Niederschlag mit 2, 4-Dinitrophenylhydrazin in konzentrierter Salzsäurelösung. Der Niederschlag wurde aus Eisessig durch Wasserzusatz sorgfältig umkristallisiert und mikroanalytisch untersucht. Die Verbindung war das 2, 4-Dinitrophenylhydrazon des Acetaldehyds (Analyse: 42·73 % C und 3·61 % H; theoretische Werte des 2, 4-Dinitrophenylhydrazons des Acetaldehyds: 42·8 % C, 3·57 % H[2]).

Die Analyse zeigte also, daß Acetaldehyd eines der Reaktionsprodukte ist. Acetylchlorid wurde nicht gefunden. (Acetylchlorid würde im Wasser unter Bildung von Essigsäure und Salzsäure hydrolysieren. Organische Säuren wurden aber nach Wasserzugabe innerhalb der Analysengenauigkeit nie gefunden, wie die Übereinstimmung der maßanalytischen und der potentiometrischen Ergebnisse zeigt.) Demnach scheidet Reaktion (1b) aus.

---

[1]) BEILSTEIN, 4. Aufl. Bd. I. 1918. S. 320 (System Nr. 21). [2]) Die Analyse wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg ausgeführt.

Um nun zu prüfen, ob tatsächlich Reaktion (1b) auftritt, wurde Chlor mit Äther im Reaktionsgefäß gemischt, das Ganze nach kurzer Reaktionsdauer ausgefroren und eine Dampfdruckanalyse gemacht, d. h. es wurde bei steigender Temperatur die Menge der nicht flüchtigen Bestandteile manometrisch gemessen. Um die Zerfallsgeschwindigkeit des überschüssigen Äthers möglichst gering zu halten, wurde der entsprechende Versuch (Nr. 73) bei 350° C ausgeführt:

Versuch 73. $T = 350°$ C. Äther $= 156{\cdot}2$ mm; Chlor $= 73{\cdot}2$ mm.
$\Delta p = 48{\cdot}3$ mm; $P = 277{\cdot}7$ mm; nach 5 Minuten $P = 303{\cdot}5$ mm.

Der nach etwa 20 Sekunden gefundene Druckanstieg betrug 48·3 mm. Er stieg im Verlauf der folgenden 5 Minuten auf einen nahezu konstanten Endwert von 74·1 mm. Da, wie schon erwähnt, bei 350° C der überschüssige Äther noch nicht merklich zerfällt, kann man annehmen, daß der innerhalb von 5 Minuten erfolgte Druckanstieg auf die Chlor-Ätherreaktion zurückzuführen ist. In dem Gasgemisch, dessen Analyse in Tabelle 3 wiedergegeben ist, werden also neben überschüssigem Äther im wesentlichen nur die Zerfallsprodukte der Chlor-Ätherreaktion enthalten sein.

Tabelle 3.

		Gefunden mm	Theoretisch mm
Flüchtig bei:	$-185°$	10	0·0
	$-140°$ (HCl)	75·5	73·2
	$-110°$	2·1	0·0
	$-83°$ (C_2H_5Cl); CH_3CHO.	126·0	146·4
	$-60°$ (Äther)	90·0	83·0
		303·6	302·6.

Die theoretischen Werte in Tabelle 3 sind berechnet auf Grund der Annahme, daß das Chlor mit dem Äther nach (1) und (1 a) reagiert:

$$\left.\begin{aligned}(C_2H_5)_2O + Cl_2 &\rightarrow CH_3CHCl \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl \\ &\rightarrow C_2H_5Cl + HCl + CH_3CHO.\end{aligned}\right\} \quad (1) + (1\,a) = (2)$$

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und theoretischen Werten ist gut. Da Gleichung (2) auch das Auftreten von Acetaldehyd berücksichtigt und sowohl den Druckanstieg wie auch die gefundene Salzsäure erklärt, kann sie mit großer Sicherheit als Deutung der ersten Stufe des chlorbeschleunigten Ätherzerfalles betrachtet werden.

Die Gleichung (2) gilt nur unter der Voraussetzung, daß alles Chlor mit dem Äther reagiert. Es besteht aber noch die Möglichkeit, daß ein Teil des Chlors mit dem gebildeten Acetaldehyd reagiert. Später angegebene Versuche (siehe S. 460) zeigten nämlich, daß die Chlor-Acetaldehydreaktion:

$$CH_3CHO + Cl_2 = CH_3Cl + HCl + CO$$

sehr schnell verläuft. Wie man sieht, wird in dieser Reaktion Methylchlorid gebildet. Die entsprechende Fraktion (— 110° bis — 140° C) der Dampfdruckanalyse (Tabelle 3) zeigt aber, daß sich bei der Chlor-Ätherreaktion nur sehr wenig Methylchlorid gebildet haben kann. Daraus folgt, daß in einem Chlor—Äther-Gemisch nur wenig (einige Prozent) Chlor mit dem sich bildenden Acetaldehyd reagiert.

Die nach Gleichung (2) zu erwartende Druckzunahme sollte gleich der Menge des anfangs vorhandenen Chlors sein. Wie der in den bei 399° C ausgeführten Versuchen gemessene Gesamtdruck nach Reaktionsende zeigt, geht der Zerfall jedoch weiter. Die einfachste Deutung hierfür ist, daß der zu Beginn gebildete Acetaldehyd, soweit er nicht mit dem Chlor reagiert hat, und der überschüssige Äther, die beide für sich allein bei dieser Temperatur beständig sind, unter dem Einfluß der Reaktionsprodukte weiter zerfallen, vermutlich nach[1])

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO \tag{3}$$

und

$$(C_2H_5)_2O \rightarrow C_2H_6 + CH_4 + CO. \tag{3a}$$

Die gesamte chemische Reaktion von Chlor mit Äther würde dann etwa so aussehen [Summe von Reaktion (2) und (3) + Zerfall des überschüssigen Äthers nach (3a)]:

$$\left.\begin{aligned}(C_2H_5)_2O + Cl_2 &\rightarrow CH_3CHO + C_2H_5Cl + HCl \\ &\rightarrow CH_4 + CO + C_2H_5Cl + HCl.\end{aligned}\right\} \quad (2) + (3) = (4)$$

Um dies zu prüfen, wurden Dampfdruckanalysen der Endprodukte gemacht:

Versuch 71. $T = 383°$ C. Äther = 162·4 mm; Chlor = 78·0 mm.
$\Delta p = 61·0$ mm; $P = 301·4$; nach 20 Minuten $P = 557·6$ mm.

In Tabelle 4 sind die theoretischen Werte unter der Annahme berechnet, daß die Chlor-Ätherreaktion nach (4) verläuft und der überschüssige Äther nach (3a) weiter zerfällt[2]).

---

[1]) C. N. Hinshelwood und W. K. Hutchinson, Proc. Roy. Soc. London (A) **1926**, 380. [2]) W. Brenschede und H.-J. Schumacher, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 453.

Tabelle 4.

		Gefunden mm	Theoretisch mm
Flüchtig bei:	$-185°$ (CO; CH_4) . .	307·3	324·8
	$-140°$ (HCl)[1] . . .	120·0	78·0
	(C_2H_6) . . .	92·3	84·4
	$-110°$	11·0	0·0
	$-78°$ (C_2H_5Cl). . .	14·0	78·0
Nicht flüchtig bei:	$-78°$	13·0	0·0
		557·6	565·2

Ein Vergleich der gefundenen mit den nach Gleichung (4) theoretisch zu erwartenden Werten zeigt nur mäßige Übereinstimmung. Offenbar zerfällt das zunächst gebildete Äthylchlorid weiter.

Nach dem Vorausgehenden scheint zwar die momentane Reaktion zwischen Chlor und Äther aufgeklärt zu sein; da aber auch der überschüssige Äther — trotz des gleich zu Anfang verschwindenden Chlors — zerfällt, kann elementares Chlor nicht als Katalysator für diese Reaktion in Frage kommen. Im folgenden wird versucht, den eigentlichen Katalysator zu finden.

Der Katalysator.

Beim Ausfrieren der Reaktionsprodukte und anschließender fraktionierter Destillation durch Abpumpen zeigte sich, daß die zwischen $-140°$ und $-110°$ C flüchtige Fraktion den Katalysator enthält. Wie Tabelle 3 zeigt, ist diese Fraktion sehr klein. In dieser Fraktion könnte Methylchlorid vorhanden sein. Dieses mußte daher auf katalytische Wirksamkeit geprüft werden.

Es zeigte sich jedoch, daß die katalytische Wirkung des Methylchlorids sehr gering war. Bei 399° betrug in einer Mischung von Methylchlorid und Äther die Anfangsgeschwindigkeit nur 0·15 mm in der Minute.

Auch Chlorwasserstoff wurde auf katalytische Wirksamkeit geprüft. Eine Mischung von 32 mm HCl und 162 mm Äther zeigte bei 383° C eine Anfangsgeschwindigkeit von 0·83 mm je Minute, also nur 7% der Zerfallsgeschwindigkeit einer Mischung von 30 mm Chlor und 160 mm Äther bei der gleichen Temperatur (siehe Versuch 21, S. 452).

Da sich als Zwischenprodukt Acetaldehyd bildete, wurde auch dessen katalytische Wirkung geprüft. Acetaldehyd hat jedoch, wie der Versuch zeigte, keinerlei Wirkung auf den Ätherzerfall. Mischt man

[1]) HCl wurde durch Titration bestimmt.

jedoch Acetaldehyd mit Chlor, so zeigt sich, daß diese unter plötzlicher Druckzunahme miteinander reagieren und daß auch der überschüssige Acetaldehyd unter dem Einfluß der Reaktionsprodukte zerfällt — allerdings mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit als neu zugesetzter Äther (vgl. Versuche 57 und 54).

Versuch 57. $T=383°$ C. Chlor = 19·3 mm; Acetaldehyd = 31·4 mm; Δp = 12·6 mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0·0	63·3	
2·45	68·2	2·00
11·1	72·6	0·50
26·3	76·6	0·34

Enddruck = 81·0 mm
Chlor = 0·0 mm
HCl = 16·5 mm.

Versuch 54. $T=383°$ C. Acetaldehyd = 19·3 mm; Chlor = 16·1 mm; Δp (nach 5 Min.) = 11·8 mm; Äther (zugegeben nach 5 Min.) = 133·7 mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	180·9	
1·45	195·2	9·9
2·25	202·0	8·0
3·60	212·5	7·8
4·75	220·4	6·9
6·13	228·8	6·1
7·80	237·8	5·4
8·92	247·4	4·5
11·1	256·7	4·2
13·4	265·0	3·7
16·0	275·9	3·0
19·7	285·8	2·6

Nach 24 Stunden:
Enddruck = 429·4 mm
Chlor = 0·0 mm
HCl = 17·2 mm.

Die Reaktionsprodukte der Chlor-Acetaldehydreaktion katalysieren den Ätherzerfall noch erheblich besser als die aus der entsprechenden Menge Chlor mit Äther gebildeten Produkte (siehe Versuche 54 und 14).

Versuch 14. $T=383°$ C. Chlor = 15·7 mm; Äther = 149·0 mm; Δp = 16·0 mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	180·7	
1·09	188·3	7·0
2·58	195·9	5·1
4·61	204·2	4·1
6·93	212·3	3·5
9·00	219·1	3·3
12·0	228·6	3·2
14·87	235·5	2·8
18·0	244·5	2·6
21·7	253·6	2·5
25·3	261·6	2·2
30·5	272·7	2·1

Nach 24 Stunden: Enddruck = 436·2 mm; Chlor = 0·0 mm; HCl = 23·5 mm.

Um die katalytisch wirksame Verbindung zu identifizieren, wurde die Wirkung von Chlor auf Acetaldehyd näher untersucht. Zu diesem Zwecke wurden die Reaktionsprodukte von Versuch 63 durch Dampfdruckanalyse ermittelt.

Nr. des Versuches	51	63
Temperatur	383° C	383° C
Acetaldehyd.	20·0 mm	63·3 mm
Chlor	16·2 mm	35·6 mm
Δp = augenblicklicher Druckanstieg	11·9	24·6
Versuchsdauer	$^1/_2$ Minute	24 Stunden
P	48·1	165·1
Chlor	0	0
Salzsäuredruck.	17·0	30·1

Die Ergebnisse der Dampfdruckanalyse sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die theoretischen Werte wurden dabei unter der Annahme berechnet, daß Chlor mit Acetaldehyd (6) analog der von BRENSCHEDE und SCHUMACHER[1]) untersuchten Reaktion zwischen Brom und Acetaldehyd reagiert:

$$CH_3CHO + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + CO + HCl. \qquad (6)$$

Außerdem wurde angenommen, daß der überschüssige Acetaldehyd nach Reaktion (3) zerfällt:

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO. \qquad (3)$$

Tabelle 5 (Versuch 63).

		Gefunden mm	Theoretisch mm
Flüchtig bei:	−185° C (CH_4, CO) .	103·4	100·9
	−135° C (HCl) . . .	30·1	35·6
	−110° C (CH_3Cl) . .	25·3	35·6
	− 80° C	0	0
Nicht flüchtig bei:	− 80° C	6·3	0
		165·1	172·1

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den theoretisch berechneten Werten ist befriedigend. Da Reaktion (6) auch das Verschwinden des Chlors, den Druckanstieg und die Bildung der Salzsäure ziemlich quantitativ erklärt, kann mit einiger Sicherheit angenommen werden, daß hierdurch zum mindesten der Hauptteil der Reaktion zwischen Chlor und Acetaldehyd dargestellt wird.

[1]) W. BRENSCHEDE u. H.-J. SCHUMACHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 453.

Die Ergebnisse über die Chlor-Acetaldehydreaktion bringen jedoch nicht viel Neues für die Deutung der Ätherkatalyse. Auch hier wurde gefunden, daß nur die zwischen $-110°$ und $-140°$ flüchtige Fraktion den Ätherzerfall katalytisch beschleunigt. Es erscheint wahrscheinlich, daß der Katalysator, der sich im Äther—Chlor-Gemisch bildet, derselbe ist wie derjenige, der sich im Acetaldehyd—Chlor-Gemisch bildet. Der Katalysator, der nur in kleinen Mengen vorhanden ist, ist bei unseren Versuchstemperaturen ziemlich beständig. Denn, wie Versuch 64 zeigt, sind die Reaktionsprodukte auch nach 22stündigem Erhitzen auf 383° C immer noch katalytisch wirksam.

Versuch 64. $T = 383°$ C. Acetaldehyd $= 65{\cdot}5$ mm; Chlor $= 38{\cdot}2$ mm; $\Delta p =$ augenblicklicher Druckanstieg $= 28{\cdot}8$ mm; $P = 132{\cdot}5$ mm.

Nach 8 Stunden: $P = 165{\cdot}5$ mm.

Die bei $-140°$ flüchtigen Bestandteile wurden abgepumpt: Restdruck: 31·7 mm.

Nach 22 Stunden (vom Anfang berechnet) Restdruck $= 35{\cdot}0$ mm.

Äther (frisch zugesetzt) $= 143{\cdot}6$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$
0·0	169·6	
1·73	178·0	4·5
4·25	186·0	3·2
8·5	195·2	2·2
16·2	205·6	1·3

Enddruck $= 344{\cdot}7$ mm; Chlor $= 0$ mm; $HCl = 1{\cdot}7$ mm.

Die Tatsache, daß der Katalysator nur in kleinen Mengen vorhanden ist, macht seine Identifizierung sehr schwierig. Um nun über die Natur des Katalysators Klarheit zu erhalten, wurden alle bekannten Chlor- und Sauerstoffverbindungen, die noch bei $-110°$ flüchtig sind, auf ihre katalytische Wirksamkeit geprüft.

Tabelle 6 zeigt die Liste der geprüften Verbindungen. Es wurden in allen Fällen negative Ergebnisse erzielt.

Wie die Tabelle zeigt, sind Phosgen, Chlormonoxyd und Chlordioxyd die einzigen noch in Frage kommenden Substanzen, die nicht geprüft wurden. Eine solche Prüfung war aber nicht nötig, da sowohl Phosgen[1]) als auch Chloroxyde[2]) bei unseren Versuchstemperaturen zerfallen.

[1]) M. Bodenstein und H. Plaut, Z. physik. Chem. **110** (1924) 399.

[2]) H.-J. Schumacher, Z. Elektrochem. **39** (1933) 7.

Tabelle 6. **Verbindungen, die auf katalytische Wirksamkeit geprüft wurden.**

a) Chlorverbindungen:	b) Sauerstoffverbindungen:
CH_3Cl	CH_3OH
CH_2Cl_2	CO
C_2H_5Cl	$HCHO$
$CH_2Cl\cdot CH_2Cl$	CH_3CHO
$CH_2:CHCl$	$CH_2:CO$
CH_3COCl	
HCl.	

Bei -110° C flüchtige Verbindungen, die nicht geprüft wurden:

$COCl_2$; Cl_2O; ClO_2.

Gemische, die auf katalytische Wirksamkeit geprüft wurden:

$CH_3Cl + CO$	$CH_3Cl + HCl$	$CH_3Cl + Cl_2$
$C_2H_5Cl + CO$	$C_2H_5Cl + HCl$	$C_2H_5Cl + Cl_2$
$HCHO + Cl_2$	$CH_3CHO + HCl$	$COCH_2 + Cl_2$
$CH_3Cl + HCl + CO$	$C_2H_5Cl + CO + HCl$	
$CH_3CHO + C_2H_5Cl + HCl + CO$.		

Überblick und Diskussion.

Wie alle bisherigen Versuche zeigen, wird der Diäthylätherzerfall durch Chlorzusatz beschleunigt. Bairstows Vermutung, daß elementares Chlor die katalytisch wirksame Verbindung ist, wird durch analytische Untersuchungen widerlegt. Es läßt sich nämlich zeigen, daß das gesamte Chlor mit dem Äther sofort reagiert. In dieser Reaktion bilden sich geringe Mengen irgendeiner katalytisch wirksamen Substanz, die den Zerfall des überschüssigen Äthers bewirkt.

Der durch zugesetztes Chlor induzierte Ätherzerfall scheint in zwei Stufen zu verlaufen. In der ersten Stufe reagieren Chlor und Äther in schneller Reaktion. Hierbei bilden sich Chlorwasserstoff, Acetaldehyd und Äthylchlorid. Folgende Gleichung gibt den Verlauf dieser Reaktion wieder:

$$(C_2H_5)_2O + Cl_2 \rightarrow CH_3CHO + C_2H_5Cl + HCl. \quad (1)$$

Bei 400° C ist diese erste Stufe, die einen Druckanstieg verursacht, nahezu momentan durchlaufen.

Die zweite Stufe des Ätherzerfalles ist verwickelter. Der gebildete Acetaldehyd und das Äthylchlorid wie auch der überschüssige Äther zerfallen. Da diese Substanzen sonst bei dieser Temperatur weitgehend stabil sind, kann dieser Zerfall nur durch das Vorhandensein eines Katalysators verursacht sein. Weder der Chlorwasserstoff, der Acetaldehyd noch das Äthylchlorid, die sich in der ersten Stufe dieses

Zerfalls bilden, zeigen aber einen katalytischen Einfluß. Reaktion (1) muß also von einer weiteren Reaktion begleitet sein, durch die kleine Mengen einer katalytisch wirkenden Substanz von unbekannter Natur entstehen. Man weiß von dieser Verbindung nur, daß sie bei 400° C für längere Zeit ziemlich beständig und bei — 110° flüchtig ist.

Alle uns bekannten, Chlor und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, die bei — 110° C flüchtig sind, wurden auf katalytische Wirksamkeit geprüft, aber keine zeigte katalytische Eigenschaften. Da sich keine einzelne Verbindung als reaktionsfähig erwies, wurden Gemische von verschiedenen Verbindungen auf ihre katalytische Wirksamkeit untersucht. Nur ein Gemisch von Acetaldehyd und Chlor zeigte Erfolg. Weitere Untersuchungen zeigten, daß das Chlor auch hier mit dem Acetaldehyd sogleich reagierte und daß sich kleine Mengen einer katalytisch wirkenden Substanz bildeten. Diese Substanz war höchstwahrscheinlich dieselbe wie diejenige, die sich beim Entwickeln von Chlor und Äther bildete. Sie war ebenfalls bei — 110° C flüchtig.

Es ist nicht gelungen, die Natur des Katalysators, der den Zerfall des Äthers beschleunigte, zu entdecken. Die eigentliche Deutung des Mechanismus dieser Reaktion bleibt unbekannt. Nach der „chemischen" Theorie könnte man noch immer behaupten, daß diese unbekannte, katalytisch wirkende Substanz mit dem Äther bzw. Acetaldehyd reagiert und daß weitere Reaktionen die Endprodukte bilden und den Katalysator zurückbilden. Andererseits könnte man auf Grund der Hinshelwoodschen Theorie vielleicht behaupten, daß sich ein Komplex bildet, jedoch kann dieser Komplex nicht aus Äther und Chlor bestehen, wie von Bairstow vermutet wurde, sondern aus Äther und dem unbekannten Katalysator. Der Komplex zerfällt dann wie üblich in die Endprodukte und den Katalysator.

Der Katalysator muß erst bekannt und seine Wirkung auf Äther untersucht sein, ehe eine endgültige Entscheidung zwischen diesen zwei Erklärungsmöglichkeiten getroffen werden kann.

Die Arbeit wurde während des Jahres 1937 im Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M. durchgeführt.

Über Polyacrylsäuregläser.

Von

Ernst Jenckel und Erwin Bräucker †.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 19. 8. 39.)

Die Polymerisate der Acrylsäure weisen die für den glasigen Zustand charakteristische Einfriertemperatur auf. Das gilt sowohl für lösliche, unvernetzte, wie auch für unlösliche, vermutlich vernetzte Polyacrylsäuren.

Im Anschluß an Versuche mit Polystyrolgläsern, über die kürzlich berichtet wurde [1]), wurden Untersuchungen an Polyacrylsäuregläsern angestellt. Die Polyacrylsäure unterscheidet sich von dem reinen Kohlenwasserstoff Polystyrol hauptsächlich durch die Anwesenheit der Carboxylgruppe im Grundmolekül. Bei etwas erhöhter Temperatur erinnert die Polyacrylsäure in ihrer starken elastischen Verformbarkeit stark an den Kautschuk. Wie die Versuche zeigten, verhält sie sich aber dennoch — ebenso wie das Polystyrol — wie ein Glas aus niedermolekularem Material.

Folgende Eigenschaft aller Gläser sei in Erinnerung gebracht [2]). Läßt man ein Glas abkühlen, so nehmen in einem meist ziemlich engen Temperaturbereich, dem Einfrierbereich (auch „Transformationspunkt" genannt) die Temperaturkoeffizienten vieler Eigenschaften ab. Beispielsweise ist unterhalb dieser Temperatur die thermische Ausdehnung kleiner als oberhalb, so daß also die Kurve des Volumens gegen die Temperatur aus zwei geradlinigen Ästen besteht, die in einer mehr oder weniger scharfen Biegung verbunden sind.

---

[1]) E. Jenckel und K. Überreiter, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 361.
[2]) Vgl. E. Jenckel, Z. Elektrochem. **45** (1939) 202.

Wie Abb. 1 und 2 zeigen, weisen auch die Polyacrylsäuregläser deutlich diese typische Volumenkurve auf[1]. Die Einfrierbereiche

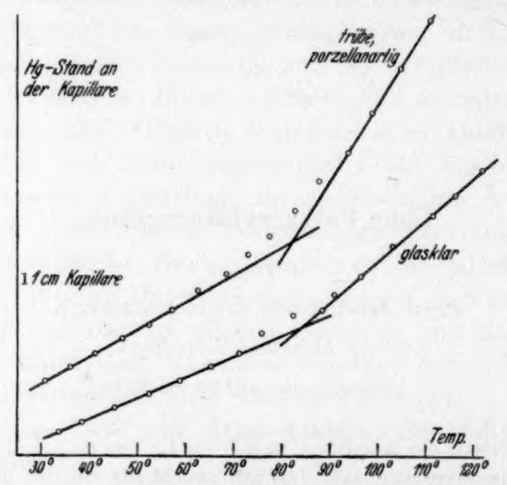


Abb. 1. Volumenkurve einer löslichen Polyacrylsäure.

sämtlicher Präparate lagen ziemlich dicht beieinander, zwischen 80° und 95°[2]. Die Kurve der Abb. 1 bezieht sich auf Polyacrylsäuren, die in wässeriger Natronlauge nicht nur quellen, sondern vollständig löslich sind, die also vermutlich aus unvernetzten Fadenmolekülen bestehen. Sie waren erhalten durch Polymerisation in Xylollösung. Abb. 2 bezieht sich dagegen auf Acrylsäuren, die ohne Lösungsmittel polymerisiert waren. Diese Polymerisate sind in Natronlauge (und anderen Lösungsmitteln) unlöslich, sie quellen vielmehr nur und auch das nur langsam und in geringem Maße. Sie sind daher ver-

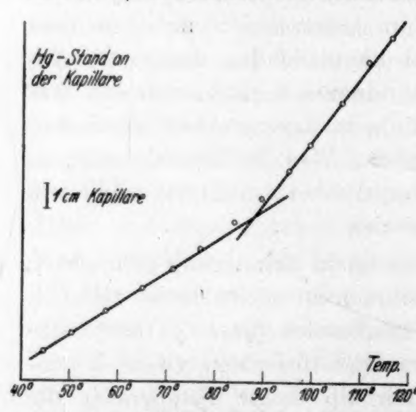


Abb. 2. Volumenkurve von unlöslichen Polyacrylsäuren.

[1] Die weitere Untersuchung besonders der mechanischen Eigenschaften wurde durch das plötzliche Ableben meines Mitarbeiters Dr. BRÄUCKER unterbrochen. JENCKEL.

[2] Die Steigung der Kurven kann wegen des verschiedenen Quecksilberanteils bei jeder Messung nicht ohne weiteres untereinander verglichen werden.

mutlich mehr oder weniger stark vernetzt[1]). Es ist sehr bezeichnend und wohl das erste Beispiel dieser Art, daß auch diese vernetzten Polymerisate eine Einfriertemperatur aufweisen. Da das Einfrieren auf die abnehmende Beweglichkeit von Molekülen oder Molekülstücken gegeneinander zurückzuführen ist, so folgt daraus, daß in der hier untersuchten vernetzten Polyacrylsäure die Maschen des Netzes viel größer sind als die sich gegeneinander bewegenden Molekülstücke.

Die im Block polymerisierte, zunächst glasklare Polyacrylsäure zeigt oft trübe, kugelige Stellen, die langsam zu wachsen scheinen und manchmal das ganze Stück in eine porzellanartige Masse verwandeln[2]). Man hat durchaus den Eindruck eines wachsenden Kristalls (Sphärolith) in einer zähen Schmelze. Es weist jedoch weder die Untersuchung mit Röntgenstrahlen nach DEBYE-SCHERRER noch die zwischen gekreuzten Nicols auf kristalline Struktur hin. In der Tat zeigen auch die trüben porzellanartigen Polyacrylsäuren deutlich den für die Gläser kennzeichnenden Einfrierbereich (Abb. 2).

Das Volumen wurde wie früher in einem Dilatometer unter Quecksilber gemessen, beginnend mit der höchsten Temperatur, um von einem Gleichgewichtswert des Volumens auszugehen. Das pulverige Material war zuvor bei 150° unter 480 kg/cm² zu klar durchscheinenden Tabletten gepreßt worden. Die Polymerisation der Acrylsäure erfolgte in einer Lösung von 1 g Säure in 3 g Xylol unter Zusatz von 0·01 g Benzoylperoxyd als Katalysator auf 20 cm³ Lösung. Aus der anfangs klaren Lösung fällt das Polymerisat als Pulver aus. Es wurde mit Äther 1 Tag extrahiert und dann mehrere Wochen im Hochvakuum bei 60° mit einer vorgelegten mit flüssiger Luft gekühlten Falle getrocknet; dennoch wurde Gewichtskonstanz noch nicht ganz erreicht. Die Acrylsäure polymerisiert unterhalb 80° unmerklich langsam, bei 100° wird die Lösung in etwa 15 Minuten trübe und bei 130° verläuft die Reaktion schon sehr rasch, fast explosiv. Beim Erwärmen auf 150° und 250° (im Bombenrohr) polymerisiert die Säure offenbar schon beim Anwärmen. Nach dem Erhitzen auf 150° oder 250° hält das Polymerisat offensichtlich weniger Xylol zurück als nach dem Erhitzen auf tiefere Temperaturen. Die Molekulargewichte der bei 90°, 100° und 130° in Xylol polymerisierten Säure (bestimmt unter Sauerstoffausschluß nach den Angaben von

[1]) Wahrscheinlich durch eine Nebenreaktion. W. KERN, Kunstst. 28 (1938) 257.

[2]) Vgl. H. STAUDINGER und H. W. KOHLSCHÜTTER, Ber. dtsch. chem. Ges. 64 (1931) 2091.

Staudinger und Trommsdorff[1]) waren voneinander nicht deutlich verschieden und lagen zwischen 17000 und 21000 entsprechend einem Polymerisationsgrad von 240 bis 290. — Auch ohne Lösungsmittel polymerisiert die Acrylsäure bei tiefen Temperaturen sehr langsam und bei Temperaturerhöhung sehr leicht explosiv.

Die reine Acrylsäure wurde aus einem 70%igen Rohprodukt[2]) nach einer Literaturangabe in folgenden Stufen hergestellt: Neutralisieren mit Calciumcarbonat, Isolieren des Calciumacrylates, Freimachen der Säure mit der berechneten Menge Salzsäure, Ausschütteln mit peroxydfreiem Äther, Destillation im Vakuum und fraktioniertes Ausfrieren. Die erhaltene reine Acrylsäure schmolz bei 12·6°.

---

[1]) H. Staudinger und E. Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. **502** (1933) 201.
[2]) Für deren Überlassung wir Herrn Direktor Dr. G. Kränzlein (Frankfurt a. M.) zu Dank verpflichtet sind.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Bücherschau.

Wilhelm Biltz, Ausführung qualitativer Analysen. 5. erweiterte Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1939. X, 180 S. 14 Abb. im Text, 1 Tafel. Geh. 8.50 RM., Lwd. 9.60 RM.

Das Buch von W. Biltz ist so bekannt, daß es überflüssig erscheint, es nochmals an dieser Stelle näher zu charakterisieren, nachdem beim Erscheinen der 2./3. Auflage die Eigenheiten der Behandlung von Wilke-Dörfurt in treffender Weise (Z. physikal. Chem. 97 (1921) 255) beleuchtet worden sind. — Der Verfasser ist sich mit vollem Recht hinsichtlich der Behandlung treu geblieben. Das Buch ist wirklich in hervorragender Weise geeignet, denjenigen, der sich seiner in der vom Verfasser gedachten Weise bedient, mit den Grundlagen für exaktes und stilgerechtes Arbeiten vertraut zu machen, wenn das Laboratorium in dem Geiste geleitet wird, in welchem das Buch verfaßt ist.

Die neue Auflage unterscheidet sich, von kleineren Änderungen, wie der Einarbeitung der Arbeiten von W. Fischer über die Ammoniak- und Ammoniumsulfidgruppe abgesehen, durch ein als Anhang angefügtes Kapitel über „Analysenvorschläge für besondere Fälle" (Handelsblei, Raffinatkupfer, Aluminium, Eisenlegierungen, Sonderschlacken, Edelmetall-Legierungen, Nachweis von Germanium, Kleine Mengen Quecksilber, 11 Seiten). An diesem und an vielen anderen Stellen hat der langjährige Mitarbeiter des Verfassers, Professor W. Geilmann, tätigen Anteil.

W. Böttger.

Jean D'Ans, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Ergänzungswerk zur 8. Aufl. I. Teil: Allgemeine Untersuchungsmethoden. X, 424 S. 190 Abb. im Text. Berlin: Julius Springer 1939. Lwd. 39.— RM.

Es war ein glücklicher Gedanke, das bekannte Werk von Berl-Lunge durch die Herausgabe eines Ergänzungswerkes auf den Stand der Gegenwart zu bringen und es damit vor vorzeitigem Veralten zu bewahren. Der erste Band betrifft die allgemeinen analytischen Arbeitsmethoden, denen die Kapitel über die Bemusterung von Erzen, das Wägen und die elektroanalytischen Bestimmungsmethoden, sowie über die photographischen Schichten angefügt worden sind. Der zweite Band wird den Untersuchungsmethoden der allgemeinen chemischen Technologie: Brennstoffe, Gas, Teer, Wasser, Luft, schwere Chemikalien, Keramik, Glas, Metalle usw. gewidmet, während im dritten Band die organisch-chemische Technologie behandelt werden wird.

Der Inhalt des ersten Bandes ist durch Kapitel über Polarographie, Chromatographie und Fluorescenzanalyse erweitert worden; dagegen hat sich bei den Kapiteln über „Allgemeine Operationen, Zug- und Druckmessungen, Aräometrie und Gasvolumetrie, Röntgenographische Untersuchungsmethoden und Organische Analysen" eine Ergänzung nicht als notwendig erwiesen.

Der vorliegende Band umfaßt somit die folgenden Kapitel: Bemusterung von Erzen, Wägen (Dr. K. Wagenmann), Qualitative Analyse anorganischer Verbin-

dungen (Prof. Dr. R. BERG), Maßanalyse (Prof. Dr. K. R. ANDRESS), Elektroanalytische Bestimmungsmethoden (Dr. K. WAGENMANN), Elektrometrische Maßanalyse (Prof. Dr. G. RIENÄCKER), Polarographie (Prof. Dr. J. HEYROVSKÝ), Metallographische Untersuchungen (Dr. H. MANN), Gasanalyse (Prof. Dr. K. R. ANDRESS und Dr. K. WÜST), Die chromatographische Adsorptionsanalyse (Dr. G. HESSE), Fluorescenzanalyse (Oberst HAITINGER), Kolloidchemische Untersuchungsmethoden (Dr. A. WINKEL und Dr. H. SIEBERT†), Mikrochemische Analyse (Prof. Dr. A. BENEDETTI-PICHLER und Prof. Dr. H. LIEB), Temperaturmessung (Prof. Dr. K. R. ANDRESS), Optische Messungen (Dr. F. LÖWE), Photographische Schichten (Regierungsrat Dr. W. MEIDINGER). — Jedem Kapitel ist ein ausführliches Verzeichnis der neueren Literatur angefügt.

Die Behandlung der einzelnen Kapitel weist, wie nicht anders zu erwarten, ziemliche Unterschiede auf. Einige erinnern an wissenschaftliche Originalarbeiten, während andere mehr den Charakter von Literaturzusammenstellungen mit verknüpfendem Text haben, was zum Teil in der Natur der Sache und der gestellten Aufgabe liegt.

Der von Dr. J. D'ANS herausgegebene Band bildet eine sehr begrüßenswerte Bereicherung der verbreiteten und als Standardwerk anerkannten „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden".

W. Böttger.

T. F. W. Barth, C. W. Correns und P. Eskola, Die Entstehung der Gesteine. Berlin: Julius Springer 1939. 422 S. 210 Abb. im Text. 33.— RM.

Dem Physikochemiker vermag das prägnant geschriebene Lehrbuch über die Entstehung der Gesteine viel zu bieten. Die drei Verfasser betrachten die Gesteine und das Gesetz ihrer Entstehung nach dem Prinzip der Phasenlehre und ziehen dabei experimentelle Ergebnisse, sowie quantitative Untersuchungsmethoden mit Erfolg heran. Es entsteht so ein ziemlich umfassendes Bild von den Vorgängen, die gegenwärtig bezüglich der Kristallisation der magmatischen Gesteine, der Bildung, der Klassierung und der Veränderung der Sedimente, sowie in bezug auf die Mineral- und Strukturbestände der metamorphen Gesteine diskutiert werden.

Scheumann.

Neue Bücher.

ABEGGS Handbuch der anorganischen Chemie. IV. Band, 3. Abteilung, 4. Teil. Die Elemente der achten Gruppe des periodischen Systems: Nickel und seine Verbindungen. Seite XIX bis XXIV und Seite 829 bis 1139. (Leipzig: S. Hirzel 1939.) Geh. 40.— RM.

BECK, A.: Magnesium und seine Legierungen. XVI und 520 Seiten mit 524 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1939.) Geh. 54.— RM., geb. 56.70 RM.

BERSIN, TH.: Kurzes Lehrbuch der Enzymologie. 2. Auflage. VIII und 183 Seiten mit 32 Abbildungen. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1939.) Geh. 11.— RM., geb. 12.80 RM.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Herausgegeben von J. D'ANS. Ergänzungswerk zur 8. Auflage. 2. Teil: Untersuchungsmethoden der allgemeinen und anorganisch-chemischen Technologie und der Metallurgie. XXI, 879 Seiten mit 114 Abbildungen im Text. (Berlin: Julius Springer 1939.) Geb. 84.— RM.

Dechema. Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V. Tätigkeitsbericht für 1938. Zu beziehen vom Beuth-Vertrieb G. m. b. H., Berlin SW 68, Dresdener Straße 97.

GRIMSEHLS Lehrbuch der Physik. Neubearbeitet von R. TOMASCHEK. 3. Band: Materie und Äther. 9. Auflage. VIII und 458 Seiten mit 339 Abbildungen im Text. (Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1939.) Geb. 14.— RM.

GRÜTZNER, A. und APEL, G.: Aluminiumlegierungen. Patentsammlung. Zugleich Anhang zu Aluminium Teil A in GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. Seite 882 bis 1488. (Berlin: Verlag Chemie 1939.) Geb. 66.— RM.

HIEDEMANN, E.: Grundlagen und Ergebnisse der Ultraschallforschung. IX und 287 Seiten mit 232 Abbildungen im Text und 1 Farbentafel. (Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1939.) Geb. 24.— RM.

JELLINEK, K.: Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Heft 2. Elektrochemie, Phasenlehre, Lehre von den Phasengrenzflächen (Kolloidchemie), chemische Kinetik. XII und 292 Seiten mit 149 Figuren im Text und 29 Tabellen. (Deventer (Niederl.): N. V. Uitgevers-Maatschappij Æ. E. Kluiver 1939.) 7.50 h.fl.

KRÄNZLEIN, G.: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie. 3. Auflage. 281 Seiten. (Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939.) Geb. 15.— RM.

LÖWE, F.: Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. 3. Auflage. (Technische Fortschrittsberichte, herausgegeben von B. RASSOW, Band 6.) XIV und 256 Seiten mit 95 Abbildungen und 4 Spektraltafeln. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1939.) Geh. 9.— RM., geb. 10.— RM.

MEHMEL, M.: Nomogramme zum Mineralbestimmen mit Röntgenstrahlen. 13 Tafeln im Karton. (Berlin: Verlag der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft e. V. Buchhändlerischer Vertrieb durch Gustav Fischer, Jena, 1939.) 5.— RM.

Reibung und Verschleiß. Vorträge der VDI-Verschleißtagung; Stuttgart, 28. und 29. Oktober 1939. 189 Seiten mit 121 Bildern. (Berlin: VDI-Verlag G. m. b. H.) Geh. 10.— RM.

RÖHRS, W., STAUDINGER, H. und VIEWEG, R.: Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe. XV und 331 Seiten mit 134 Abbildungen im Text und 22 Zahlentafeln. (München und Berlin: J. F. Lehmanns Verlag 1939.) Geh. 23.40 RM., geb. 25.— RM.

SCHLENK, W.: Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie. II. Band. XVII und 896 Seiten mit 11 Abbildungen. (Wien: Franz Deuticke 1939.) Geh. 30.— RM., geb. 33.— RM.

STREBINGER, R.: Praktikum der qualitativen chemischen Analyse, einschließlich Mikro- und Tüpfelreaktionen. VI und 154 Seiten mit 23 zum Teil farbigen Abbildungen und 4 Tabellen. (Wien: Franz Deuticke 1939.) Geh. 6.— RM.

THIENE, H.: Glas. II. Band. IV und Seite 365 bis 1120, mit 320 Abbildungen im Text. (Jena: Gustav Fischer 1939.) Geh. 50.— RM., geb. 52.— RM.

WASSERMANN, G.: Texturen metallischer Werkstoffe. VI und 194 Seiten mit 184 Abbildungen im Text. (Berlin: Julius Springer 1939.) Geh. 18.— RM., geb. 19.80 RM.

Autorenregister von Band 185.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.